

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



This book is the gift of

Dreyfus Fund

UNIVERSITY of ILLINOIS

**ANNALES
DE CHIMIE**

QD

1

A716

ser. 13

v. 4

JAN.-JUNE

1959

PER

X

TREIZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE ET P. LEBEAU

TOME 4

— 1959 —

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADEMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique.



Digitized by the Internet Archive
in 2025

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE POLYTÉRÉPHTALATES D'ÉTHYLÈNE GLYCOL SUBSTITUÉS DANS LE NOYAU AROMATIQUE

Par MARC CACHIA

INTRODUCTION

Vers 1929-1930, Carothers et ses collaborateurs ⁽¹⁾ observèrent que la condensation des diacides aliphatiques avec les glycols, ou encore la condensation sur eux-mêmes des acides ω hydroxy carboxyliques, permet de préparer des polyesters, qui, si leur poids moléculaire est suffisamment élevé, sont doués de bonnes propriétés filamenteuses. Malheureusement, les bas points de fusion — le polysuccinate d'éthylène glycol fond à 97°, le polysébaate à 75° — et la faible résistance à l'hydrolyse des polyesters aliphatiques les rendent inaptes à la préparation de fibres textiles. Aussi ces composés ne connurent-ils pas d'application commerciale pendant longtemps, d'autant plus que la découverte des polyamides, doués de meilleures propriétés mécaniques et physiques, orientait différemment les recherches dans ce domaine.

En 1941 cependant, les travaux de Whinfield et Dickson ⁽²⁾, dans les laboratoires de la Calico Printer's Company, aboutissaient à la découverte d'un polyester de haut point de fusion — le Térylène — résultant de la polycondensation de l'acide téraphthalique avec l'éthylène glycol, dont les qualités de haute résistance mécanique, physique et chimique devaient se révéler tout à fait exceptionnelles. De nombreux polyesters de ce type ont été préparés depuis la découverte du térylène : ils résultent tous de la condensation des glycols avec des diacides

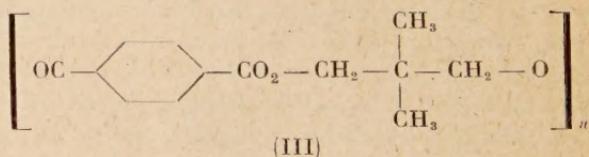
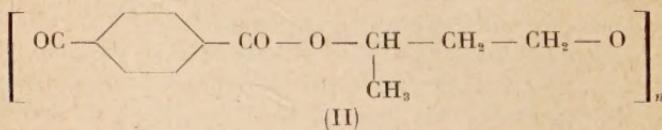
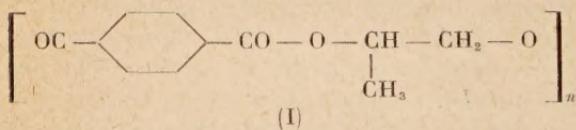
⁽¹⁾ *High Polymers*, Vol. 1, Collected papers of W. H. Carothers, *Interscience*, N. Y., 1940.

⁽²⁾ J. R. WHINFIELD, *Endeavour*, 1952, 11, 29.

aromatiques symétriques (3) et suivant leur structure présentent des propriétés plus ou moins voisines de celles du térylène. Aucun de ces produits n'a cependant pris d'importance commerciale jusqu'ici.

L'étude aux rayons X des filaments de térylène étirés aux environs du point de transition du second ordre — 80° C — (4) révèle une structure hautement cristalline dans laquelle les chaînes macromoléculaires sont en extension pratiquement complète. Cette structure résulte de l'assemblage le plus compact des molécules compatible avec les rayons de Van der Waals des atomes. Par ailleurs, du fait que toutes les distances interatomiques sont des distances de Van der Waals normales, on admet que, sauf au voisinage des groupes carboxyle qui interviennent par leur polarité, il n'existe pas de forces fortement localisées entre les atomes des macromolécules voisines. Le haut point de fusion et la ténacité des filaments de térylène seraient donc dus à la présence de groupements paraphénylène et à leur caractère de haute symétrie, puisque dans le filament étiré, les chaînes macromoléculaires parfaitement symétriques elles-mêmes, s'orientent parallèlement entre elles.

L'influence de la symétrie de la molécule sur le point de fusion a été démontrée par de nombreux travaux. En effet, comme le point de fusion est donné en °K par la relation $T_f = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ où ΔH et ΔS représentent respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie à la fusion, l'introduction de dissymétries dans les molécules ou dans leur arrangement, augmentant le désordre, donc l'entropie, abaisse plus ou moins considérablement le point de fusion et influe sur la cristallisation du polymère. Ainsi, des glycols substitués par des groupes méthyle ont pu être condensés avec l'acide téraphthalique pour donner des



(3) R. J. W. REYNOLDS, dans *Fibres from synthetic polymers*, R. Hill, Editor Elsevier, 1953, 154.

(4) G. W. BUNN, *Ibid.*, 295-296.

polymères⁽⁵⁾, mais quand ces groupes méthyle sont disposés d'une manière dissymétrique, les produits obtenus sont vitreux et ont un point de fusion relativement bas; au contraire, s'ils sont disposés symétriquement, les polymères sont cristallisables et ont un point de fusion plus élevé. Les polymères obtenus en condensant l'acide téréphthalique avec le 1-2 propylène glycol (I) et le 1-3 butylène glycol (II) fondent respectivement à 122 et 80° C et sont inaptes à la préparation de fibres. Par contre, le polyester dérivé du diméthyl 2-2 triméthylène glycol, dans lequel les deux groupes méthyle sont disposés symétriquement (III), ne présente pas de désordre de structure, est cristallisable et donne des fibres. La présence des deux groupes méthyle se traduit par un abaissement du point de fusion, puisque ce polymère fond à 141° C tandis que celui dérivé du triméthylène glycol non substitué fond à 220° C. Ce même phénomène de désordre s'observe quand on remplace l'acide téréphthalique par l'acide cyclohexane-1-4 dicarboxylique⁽⁶⁾ dont la structure n'est pas plane et qui se comporte comme un mélange de la forme en « chaise » et de la forme en « bateau » irrégulièrement distribuées dans les chaînes macromoléculaires.

Pour compléter ces études il nous a paru intéressant de préparer et d'étudier des polymères dérivés du glycol et d'acides téréphthaliques substitués dans le noyau aromatique, ce qui, au moment où nous avons entrepris ce travail, paraissait être entièrement nouveau (*). Nous espérions de cette façon mettre en évidence l'influence d'une très faible dissymétrie sur le point de fusion et la cristallinité des polymères, et étudier d'autre part les modifications des propriétés physiques du térylène quand on provoque un écartement des chaînes macromoléculaires par l'introduction de groupes latéraux volumineux.

Dans ce but nous avons préparé successivement et en quantités importantes, les acides chlor-2, brom-2, dichlor-2-5, dibrom-2-5 téréphthaliques, ainsi que l'acide méthyl-2 téréphthalique et les trois acides diméthyltéraphthaliques isomères⁽⁷⁾,⁽⁸⁾. Ces composés se polycondensent dans des conditions analogues pour donner des polymères cristallins ou vitreux suivant le degré de symétrie de la molécule de monomère, et, du fait que les volumes des divers substituants utilisés sont très voisins, leur influence sur l'écartement des chaînes se manifeste d'une manière semblable. Nous avons été amenés à remarquer d'autre part

⁽⁵⁾ R. J. W. REYNOLDS, dans *Fibres from synthetic polymers*, loc. cit., 151-152.

⁽⁶⁾ H. BATZER, *Angewte Chem.*, 1955, **19-20**, 556-560.

(*) Au cours de notre travail nous avons eu connaissance d'un mémoire japonais qui traitait succinctement de questions similaires (*).

⁽⁷⁾ M. CACHIA et H. WAHL, *C. R.*, 1957, **244**, 783 et **245**, 1249.

⁽⁸⁾ M. CACHIA et H. WAHL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958 et sous presse.

^(*) S. AKIYOSHI et S. HASHIMOTO, *J. Chem. Soc. Jap.*, Ind. Chem. Sect., 1954, **57**, 212-214; *Chem. Abstr.*, 1955, 2774.

certaines particularités en ce qui concerne la relation entre la viscosité et la masse moléculaire des produits obtenus.

Ce travail se trouve divisé en deux parties. Dans la première nous exposons :

Les techniques utilisées pour préparer et pour étudier les polymères dérivés de l'éthylène glycol et d'acides téraphthaliques diversement substitués dans le noyau aromatique, ainsi que l'influence de divers facteurs sur la formation de ces polymères.

Dans la seconde, sont examinés :

1^o L'influence de la constitution sur les points de fusion, les points de transition et la solubilité des polymères en question.

2^o La structure cristalline par diffraction aux rayons X.

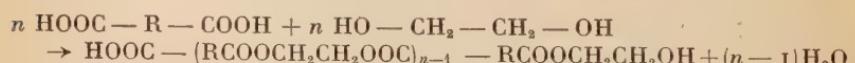
3^o La relation entre viscosité et masse moléculaire.

4^o Les propriétés mécaniques et tinctoriales comparativement à celles du térylène.

L'ensemble de ce travail a été accompli au Laboratoire de Chimie Industrielle organique de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, sous la direction de M. le Professeur Wahl. Nous prions notre Maître de trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour l'intérêt et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de nos recherches. Pour certaines techniques expérimentales particulières, le Laboratoire des Macromolécules du professeur Sadron, le Laboratoire des Rayons X du professeur Faivre, les Laboratoires de recherches de la Société Kodak-Pathé et de la Compagnie Française des Matières Colorantes, nous ont apporté une aide précieuse dont nous tenons à les remercier. Nos remerciements vont également à M. le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique, dont l'aide matérielle a permis la réalisation de ce travail.

Préparation et méthodes d'étude des polytéraphthalates d'éthylène glycol substitués

I. Préparation. — Depuis la découverte de la réaction de polyestéification par Carothers (1), on sait que le chauffage d'un diacide avec un glycol fournit un polymère linéaire suivant la réaction :



Cependant, pour obtenir des produits doués de bonnes propriétés filamenteuses, il faut préparer des polyesters de haut poids moléculaire — les superpolyesters — et pour cela, éliminer l'eau formée dans la

réaction, par chauffage prolongé sous vide poussé, par entraînement azéotropique, ou en faisant barboter un courant d'azote sec à travers la masse fondue du polymère. Mais les polyesters ainsi obtenus peuvent encore se condenser⁽¹⁰⁾ — et donc fournir des poids moléculaires plus élevés — par un processus de transestérification, à condition que les groupes terminaux n'aient pas été détruits ou bloqués. Il n'est donc pas nécessaire comme dans le cas des polyamides, d'utiliser des proportions rigoureusement stoechiométriques d'acide et de glycol pour obtenir des produits de poids moléculaire élevé, et ce fait s'est révélé d'une extrême importance pratique pour préparer les polyesters.

Cette préparation peut se faire par l'une quelconque des méthodes classiques de préparation des esters organiques simples. Parmi celles-ci, celle qui fait appel à une réaction d'échange entre un ester méthylique de l'acide et le glycol, est la plus commode dans le cas des polyesters aromatiques. En effet, à cause de leur haut point de fusion et de leur très faible solubilité dans la plupart des solvants, les diacides dont ils dérivent ne peuvent être aisément purifiés, tandis qu'on peut obtenir par distillation et cristallisation, leurs esters méthyliques à un haut degré de pureté. Ainsi la préparation du polytéréphtalate d'éthylène glycol comporte trois stades :

a) l'estérification de l'acide tétréphtalique par le méthanol,

b) la réaction d'échange entre le tétréphtalate de méthyle et le glycol, effectuée sous l'action des catalyseurs alcalins, qui conduit à un mélange de tétréphtalate d'éthylène glycol et de produits de bas poids moléculaire dont les chaînes sont terminées par des groupes hydroxyle,

c) la condensation du produit obtenu, par une réaction d'échange entre deux molécules de même structure, avec élimination de glycol et formation d'un polymère de rang plus élevé.

Pour obtenir des hauts poids moléculaires, il faut qu'il n'intervienne pas de réactions parasites, comme la formation d'éthers-oxydes, qui bloquant les groupes hydroxyle terminaux, empêcheraient l'avancement de la réaction. La première phase sera donc poursuivie jusqu'à disparition totale des groupes méthoxy, et la réaction conduite sous atmosphère inerte d'azote purifié en évitant toute surchauffe.

Depuis la description de la réaction par Hardy en 1948⁽¹¹⁾ la préparation du térylène a fait l'objet de nombreux travaux. Différents catalyseurs alcalins tels que les sulfonates aromatiques, l'oxyde d'antimoine ou le carbonate de sodium ont été utilisés pour provoquer la réaction de transestérification⁽¹²⁾; le précondensat a pu être préparé

⁽¹⁰⁾ W. H. CAROTHERS et J. W. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1577-1679.

⁽¹¹⁾ D. V. N. HARDY, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1948, **67**, 426.

⁽¹²⁾ *Fibres from synthetic polymers*, R. Hill, Editor Elsevier, N. Y., 1953, 150.

directement à partir d'acide téraphthalique et de glycol, l'eau formée dans la réaction étant éliminée par entraînement azéotropique (13), mais la méthode de Hardy, qui utilise comme catalyseur le méthylate de magnésium formé *in situ* par introduction de méthylate de lithium et de copeaux de magnésium avec les matières premières, est la plus simple. On a pu montrer récemment que dans ces conditions, la réaction de transestérification est du troisième ordre (14), que sa vitesse diminue très rapidement en fonction du temps, et que l'utilisation de vide poussé dans la phase de condensation proprement dite, accélère considérablement la réaction. Différentes méthodes ont été proposées, en outre pour obtenir des degrés de polymérisation bien définis. La méthode que nous avons utilisée est celle de Hardy. L'appareil où s'effectue la polycondensation est représenté sur la figure 1.

Il se compose essentiellement d'un tube de réaction R muni d'une tête de barbotage T et d'une tubulure latérale L reliée à travers deux pièges P et P' à une pompe à palettes permettant de réaliser des vides de 0,05 à 0,02 mm de Hg. Le tube de réaction R est placé dans une chemise thermostatique A qui permet de le porter à la température désirée.

On introduit dans le tube T 1 équivalent d'ester méthylique de l'acide étudié, 1,5 équivalent de glycol, 2 à 3 copeaux de Mg, et 0,5 cm³ d'une solution de méthylate de lithium (2 g Li/l). La chemise thermostatique A est chauffée par les vapeurs de glycol bouillant — Eb 197°C — ce qui permet d'éliminer le méthanol formé au sein de la réaction sans que le glycol distille. Dès que la température atteint 150°C, il se produit au niveau du magnésium un abondant dégagement de méthanol que l'on entraîne par un léger courant d'azote purifié dans les pièges P et P' où il se condense. Quand tout dégagement de méthanol a cessé, la chemise A est remplacée par une chemise A', chauffée par les vapeurs de phtalate d'éthyle — Eb 297°C — et un vide de 2 à 0,05 mm Hg est établi dans l'appareil. On recueille dans les pièges du glycol et des esters glycoliques de bas poids moléculaire, tandis que la masse fondue du polymère devient de plus en plus visqueuse. Pour

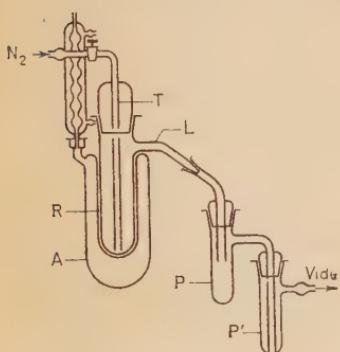


Fig. 1.

statique A est chauffée par les vapeurs de glycol bouillant — Eb 197°C — ce qui permet d'éliminer le méthanol formé au sein de la réaction sans que le glycol distille. Dès que la température atteint 150°C, il se produit au niveau du magnésium un abondant dégagement de méthanol que l'on entraîne par un léger courant d'azote purifié dans les pièges P et P' où il se condense. Quand tout dégagement de méthanol a cessé, la chemise A est remplacée par une chemise A', chauffée par les vapeurs de phtalate d'éthyle — Eb 297°C — et un vide de 2 à 0,05 mm Hg est établi dans l'appareil. On recueille dans les pièges du glycol et des esters glycoliques de bas poids moléculaire, tandis que la masse fondue du polymère devient de plus en plus visqueuse. Pour

(13) Brevet britannique 720 120 (Vereignite Glanzstoff Fabriken A. G.).

(14) TADEŃSKI SKWARSKI, Zesz. Nauk. Politech., Lodz, 1956, n° 12 (Chemia 4), 51-65.

favoriser le départ du glycol, on agite la masse en y faisant barboter de temps en temps un violent courant d'azote. On obtient ainsi une masse thermoplastique, opaque ou transparente suivant les cas, qui colle plus ou moins au verre, et que l'on peut séparer du magnésium par concassage, ou mieux dissolution dans le *m*-crésol et reprécipitation par l'éther.

La mesure de la viscosité intrinsèque et le dosage des groupes terminaux, effectués sur des prélèvements, permettent de suivre l'avancement de la réaction en fonction du temps.

II. Viscosité des solutions de polymères. — Staudinger (15) a signalé la propriété caractéristique que possèdent les hauts polymères, d'augmenter considérablement même à l'état très dilué la viscosité des liquides dans lesquels ils sont dissous. Une solution de polymère de concentration c est caractérisée par sa viscosité spécifique, définie par la relation $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ où η_0 et η désignent respectivement les viscosités du solvant pur et de la solution. La limite de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ quand la concentration tend vers 0, qui mesure l'aptitude du polymère à augmenter la viscosité du solvant, est la viscosité intrinsèque : $[\eta] = \lim \left[\frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c \rightarrow 0}$ qui est en relation directe avec la masse moléculaire du soluté.

Pour l'obtenir, on peut calculer la viscosité spécifique à différentes concentrations, et extrapoler la courbe $\frac{\eta_{sp}}{c}$ à la dilution infinie (16). Cette méthode présente cependant l'inconvénient de nécessiter la mesure de la viscosité à de très faibles concentrations, domaine où les mesures sont peu précises. On préfère souvent pour cette raison utiliser le deuxième terme du développement en série de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en fonction de la concentration (17). La théorie permet de montrer d'autre part, que les quantités $\frac{1}{c} \eta_{sp} = \frac{1}{c} (\eta_r - 1)$ et $\frac{1}{c} \log_e \eta_r$ ont même limite. Celles-ci sont donc deux valeurs approchées, l'une par défaut $\left(\frac{1}{c} \eta_{sp} \right)$, l'autre par excès $\left(\frac{1}{c} \log_e \eta_r \right)$, de la viscosité intrinsèque, la valeur la

(15) H. STAUDINGER et W. HEUER, *Berichte*, 1930, **63**, 222 ; H. STAUDINGER et R. NODZU, *Ibid.*, 721.

(16) E. O. KRAMER, *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 1200.

(17) D. J. MEAD et R. M. FUOSS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 277 ; M. L. HUGGINS, *Ibid.*, 2716.

plus approchée en valeur absolue, étant celle fournie par le calcul de : $\frac{1}{c} \log_e \eta_r$.

Pour des raisons de simplicité, étant donnée la précision de nos mesures, nous avons admis que la viscosité intrinsèque, pour des concentrations en polymère comprises entre 0,2 et 0,6 g/100 cm³, était donnée par la formule : $[\eta] = \frac{1}{c} \log_e \eta_r$.

Nous avons utilisé comme solvant dans toutes nos mesures le *m*-crésol qu'on peut obtenir à un haut degré de pureté, et qui est conservé après rectification, à l'abri de l'air et de la lumière dans des flacons colorés bouchés émeri. Les solutions de polymère sont préparées par dissolution dans le *m*-crésol à 86-90° C d'échantillons de polymère finement broyés ou obtenus par précipitation. Les concentrations sont de l'ordre de 0,5 g/100 cm³. Les solutions sont dépoussiérées par filtration sur verre fritté. Nous nous sommes assurés que dans ces conditions n'intervenait aucune dégradation du polymère au cours de la préparation de la solution.

La viscosité a été déterminée en mesurant le temps d'écoulement d'un volume connu de solution à travers un capillaire. Le viscosimètre utilisé se compose essentiellement d'un tube viscosimétrique du type Hubbelhode (A.S.T.M., 445 D) (modèle de haute précision de la société Verre et Technique) plongeant dans un bain thermostatique dont la température, réglable au moyen d'un thermomètre à contact, est maintenue constante à 0,05° près. Nous avons opéré à 25° et dans ces conditions le temps d'écoulement du *m*-crésol pur est de l'ordre de 180 secondes. Toute mesure est répétée jusqu'à ce que trois mesures consécutives ne diffèrent pas de plus de 0,5 seconde. L'erreur moyenne sur le temps d'écoulement est alors de 0,25 seconde au maximum, ce qui correspond à une erreur relative de 2,5 p. 100 sur la viscosité intrinsèque. On peut dans ces conditions calculer la viscosité intrinsèque, sans erreur supplémentaire, par la formule $[\eta] = \frac{1}{c} \log_e \eta_r$. Nous avons vérifié en outre, que pour des concentrations comprises entre 0,2 et 0,6 g/100 cm³, la viscosité intrinsèque est indépendante de la concentration, à la précision des mesures près.

III. Détermination du nombre de groupes terminaux. Principe. — Tous les polymères étudiés étant des polyesters de l'éthylène glycol et d'acides téréphthaliques plus ou moins substitués, peuvent être représentés par la formule (IV). Quand on fait réagir l'isocyanate de phényle sur un polyester de ce type, il se forme un phényluréthane (V). Le dosage de l'azote dans ce phényluréthane, permet de déterminer le degré de polymérisation du polymère. En effet soit N p. 100 la teneur en azote du phényluréthane, et M₀ la masse moléculaire

du chainon élémentaire. Si \mathfrak{M} désigne la masse moléculaire du phényluréthane, on a :

$$\mathfrak{M} = nM_0 + 300$$

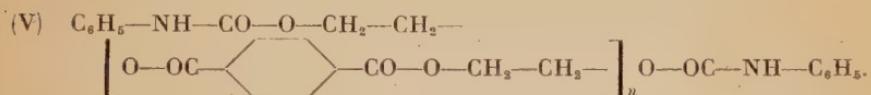
$$\text{N p. } 100 = \frac{28 \cdot 10^2}{\mathfrak{M}} = \frac{28 \cdot 10^2}{nM_0 + 300}$$

d'où l'on tire :

$$n = \frac{28 \cdot 10^2}{M_0 \cdot N} - \frac{300}{M_0}$$

La masse moléculaire du polymère est alors donnée par :

$$M = nM_0 + 62$$



PRÉPARATION DES PHÉNYLURÉTHANNES (18). — Environ 2 g de polymère finement broyé ou obtenu par précipitation, sont placés dans un petit ballon contenant 10 à 20 cm³ de nitrobenzène déshydraté par distillation. On introduit rapidement 0,5 cm³ d'isocyanate de phényle, et adapte à l'orifice du ballon un tube de garde contenant du chlorure de calcium, pour éviter les rentrées d'humidité. On porte à 155-160°C pendant une demi-heure à trois quarts d'heure. A cette température les polymères sont dissous dans le nitrobenzène. Après refroidissement, on ajoute environ 50 cm³ d'éther anhydre, filtre rapidement sur verre fritté, lave à l'éther, puis soumet le polymère pulvérulent ainsi obtenu à une extraction à l'éther au Kuma-gawa pendant 4 à 6 heures, pour le débarrasser des traces de nitrobenzène et de diphenylurée produite par action de la vapeur d'eau atmosphérique sur l'isocyanate en excès. On obtient une poudre blanche que l'on séche complètement à l'air et conserve sous vide sulfurique. Nous avons vérifié que la durée d'attaque indiquée est suffisante pour que la réaction soit totale et que, dans ces conditions, le polymère ne subit pas de dégradation appréciable.

DOSAGE DE L'AZOTE DANS LES PHÉNYLURÉTHANNES. — L'azote a été dosé par la méthode de Kjeldahl sur des prises d'essai de 0,3 à 0,5 g. L'attaque sulfurique est réalisée en présence de sulfate de cuivre anhydre comme catalyseur, et l'ébullition de l'acide poursuivie

(18) GRIEHL et NEUE, *Faserforschung und Textiltechnik*, octobre 1954, 423-429.

pendant 1 heure après la décoloration totale de la solution, qui demande 2 à 3 heures suivant la quantité de substance attaquée. Des essais systématiques ont montré que l'attaque est terminée dans la plupart des cas dès que l'acide prend une teinte vert pâle (due au sulfate de cuivre), cependant, pour certains de nos polymères halogénés, en particulier pour les dérivés bromés, il est nécessaire de prolonger l'attaque au moins deux heures après la décoloration de l'acide.

L'ammoniac est dosé par l'acide sulfurique N/100 en présence d'un indicateur composé (rouge de méthyle + bleu de méthylène). Si ν est le volume d'acide N/100 nécessaire correspondant à une prise d'essai de p mg et si ν' est le volume nécessité par un essai à blanc, on a :

$$N \text{ p. } 100 = \frac{\nu - \nu'}{p} \times 14.$$

PRÉCISION DES MESURES. — L'erreur sur le volume $\nu - \nu'$ est en principe de $0,02 \text{ cm}^3$, ce qui pour des volumes totaux de l'ordre de 5 cm^3 représente une erreur relative de 0,004. Malheureusement le virage ne peut être apprécié à mieux de $0,05 \text{ cm}^3$ ce qui introduit une erreur de $0,1 \text{ cm}^3$ sur $\nu - \nu'$, soit une erreur relative de 2 p. 100 au minimum sur N p. 100 et par suite sur n .

IV. Analyse thermique ⁽¹⁹⁾. — L'analyse thermique consiste à observer les variations d'une grandeur physique P de la substance étudiée, en fonction de la température. Les techniques peuvent être divisées en deux groupes : les méthodes directes et les méthodes différentielles. Les premières fournissent une relation du type $T = f(P)$, T étant la température de l'échantillon, et les secondes une relation $T = f(P, P')$, P étant la même propriété que P, mais relative à un échantillon témoin, ne présentant aucun point de transformation dans le domaine de température à étudier. Dans la méthode que nous avons utilisée, qui est une méthode différentielle, on détermine simultanément, en fonction de la température T du polymère, l'écart des températures $T - T'$ entre l'échantillon et une substance de référence s'échauffant ou se refroidissant dans des conditions aussi régulières que possible. La substance de référence est constituée par du sable. Toute variation dans les propriétés thermiques de l'échantillon (chaleur spécifique, conductibilité thermique, etc.) modifie l'écart des températures $T - T'$, ce qui provoque des singularités (points de rebroussement, discontinuités) sur la courbe représentant cet écart en fonction de la température de l'échantillon.

L'appareil se compose essentiellement de deux cellules identiques

⁽¹⁹⁾ J. COSTE, *Ind. des plastiques modernes*, avril 1957, 37 et Thèse Paris, 1955.

immergées dans un bain d'huile muni d'un dispositif de chauffage. Celle qui contient le polymère comporte une tubulure latérale permettant de travailler en atmosphère d'azote pour éviter les dégradations chimiques par l'air. La température T du polymère, ainsi que la différence des températures $T - T'$ sont repérées à l'aide de thermocouples. Un ensemble de deux soudures montées en opposition fournit $T - T'$ tandis qu'un second thermocouple monté de la manière habituelle fournit la température T . L'élévation régulière de la température est réalisée en alimentant la résistance de chauffage par l'intermédiaire d'un autotransformateur type Variac dont l'axe est entraîné par un moteur synchrone. La vitesse d'échauffement utilisée est de l'ordre de 2° par minute. L'appareil est muni d'un enregistreur.

INTERPRÉTATION DES COURBES D'ANALYSE THERMIQUE. — La courbe d'analyse thermique d'un polymère permet d'observer trois types de phénomènes.

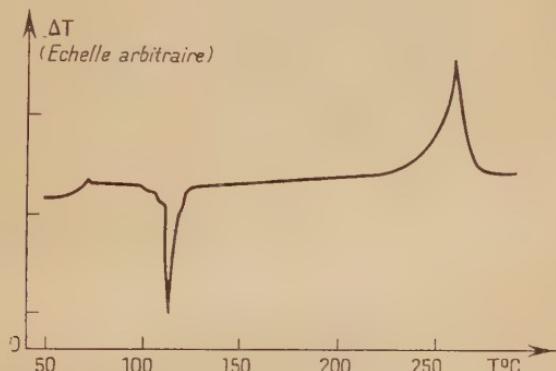


Fig. 2. — Exemple de courbe d'analyse thermique-térylène.

Le premier définit la température de transition improprement appelée du second ordre. Cette température caractérise l'apparition de l'état vitreux et s'accompagne d'une brusque variation des propriétés thermiques qui se traduit par une discontinuité de la courbe. Pour les polymères amorphes, cette transition est facile à observer ; pour les polymères cristallins, le phénomène n'intéressant que les zones les moins organisées est plus difficile à mettre en évidence. L'importance de cette discontinuité permettra donc de juger qualitativement du degré de cristallinité du polymère.

Le second caractérise ce que l'on peut appeler la température de cristallisation spontanée du polymère. Ce phénomène ne se manifeste évidemment que si le polymère étudié est initialement amorphe. Quand

on chauffe un tel polymère, son passage à l'état cristallin sera marqué sur la courbe par un pic correspondant à un dégagement de chaleur.

Le troisième enfin, définit la zone de fusion du polymère. Bien qu'apparemment les polymères cristallins possèdent un point de fusion assez net sur un intervalle de quelques degrés, ils ont néanmoins une zone de fusion relativement étendue, due à la répartition des domaines organisés et à leur plus ou moins grande perfection. L'analyse thermique permet de déceler, non seulement la température où tous les cristallites sont fondus, mais aussi le point de fusion des zones les moins organisées, qui est sensiblement plus bas. Au contraire la température de fusion observée au bloc Maquenne ou au microscope à platine chauffante est celle où la plus grande partie des cristallites fond sans qu'on puisse faire de distinction entre les divers états d'organisation. Ainsi le térylène qui semble fondre franchement à 258° au bloc Maquenne, présente en réalité une zone de fusion étalée entre 220 et 258° comme le montre sa courbe d'analyse thermique.

Quand on refroidit le polymère fondu, on observe une zone de solidification très étroite (2 à 3° C), qui, de même que la fusion se manifeste par un pic de la courbe d'analyse thermique (mais dirigé en sens inverse). Ce phénomène se produit à une température plus basse que la température de fusion par suite du retard à la cristallisation dû à la haute viscosité du polymère fondu.

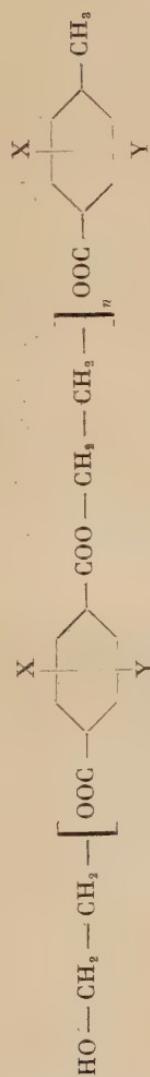
Facteurs influant sur la polycondensation.

La condition d'obtention de poids moléculaires élevés est l'existence à tous les stades de la réaction de groupes hydroxy-éthyle terminaux, qui permettent aux chaînes de se souder avec élimination de glycol. Cette condition nécessite donc l'absence de tout groupe étranger, provenant soit d'impuretés des matières premières, soit d'une dégradation thermique du polymère, qui transforme en aldéhydes ou acides les groupes hydroxyle terminaux.

Pureté des matières premières. — Les diacides utilisés dans ce travail, ont été préparés soit par oxydation de dérivés du *p*-xylène, soit par hydrolyse de *p*-dinitriles convenablement substitués. On conçoit aisément que des réactions incomplètes à ce stade, introduisent des groupes méthyle non oxydés ou des groupes amide, résultant de l'hydrolyse incomplète des nitriles. Après estérification des diacides par le méthanol, les téraphthalates de méthyle correspondants contiennent donc à l'état d'impuretés des composés tels que (VI) et (VII), la polycondensation effectuée sur ces produits conduira donc à des enchaînements du type (VIII) et (IX).



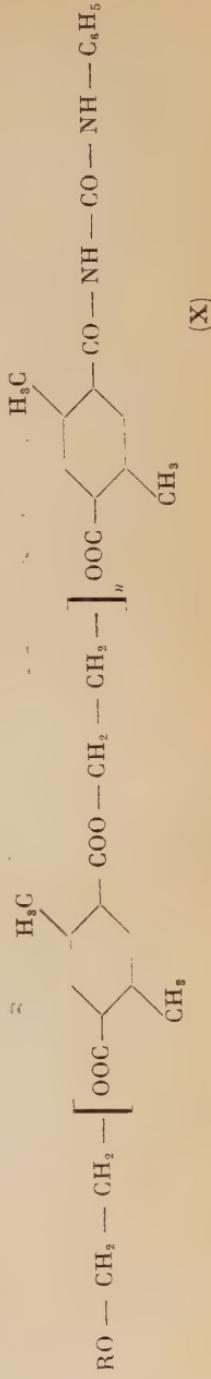
(VII)



(VIII)



(IX)

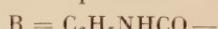


Nous avons effectivement vérifié que, si on soumet à la polycondensation un diméthyl-2-5 téraphthalate de méthyle ($X = Y = \text{CH}_3$) purifié seulement par cristallisation du produit brut dans le méthanol, le polymère obtenu contient de l'azote que nous avons pu doser par microkjeldahl, et sa viscosité reste constante même si on prolonge pendant plusieurs heures la deuxième phase de la réaction. Si $N_{\text{p. } 100}$ est la teneur en azote du polymère, le degré de polymérisation n défini par la formule (IX) est donné par :

$$(IX) \quad n = \frac{6,4}{N_{\text{p. } 100}} - 1,1.$$

ce qui avec $N_{\text{p. } 100} = 0,136$ (valeur trouvée dans ce cas), correspond à $n = 46$. Pour vérifier cette valeur de n , nous avons traité le polymère en question par l'isocyanate de phényle. Il se forme une urée substituée (X) dont la teneur en azote est liée à l'indice n par la relation :

$$(X) \quad n = \frac{19}{N_{\text{p. } 100}} - 2,1$$



Pour $N_{\text{p. } 100} = 0,440$ (valeur expérimentale), on obtient $n = 41$ ce qui confirme bien la valeur trouvée par dosage direct de l'azote sur le polymère.

On voit donc l'effet d'un pourcentage infime d'impuretés sur la masse moléculaire du produit obtenu. Pour éviter les phénomènes de ce genre — qui pourraient d'ailleurs servir à limiter la masse moléculaire à une valeur fixée à l'avance — tous les esters utilisés ont été soigneusement purifiés par distillation sous vide, puis recristallisation dans le méthanol, et le glycol déshydraté par entraînement azéotropique en présence de benzène.

Temps de précondensation. -- Il est d'autre part nécessaire que la réaction d'échange qui constitue la première phase de la réaction soit aussi complète que possible. S'il reste des groupes carbométhoxy à la fin de cette première phase, la réaction de condensation proprement dite devient très lente. Le tableau suivant montre l'influence du temps de précondensation sur la viscosité d'un condensat de polydichlor-2-5 téraphthalate d'éthylène glycol, après 1 heure de réaction à 297° C sous une pression de 1 mm de Hg.

Temps de précondensation en heures	Viscosité du condensat $\times 10^3$
—	—
1	35
2	65
3	100
4	130
5	130

Nous nous sommes assurés dans tous les cas, qu'une prolongation du temps de précondensation n'influait pas sur la masse moléculaire du condensat obtenu, toutes choses égales d'ailleurs.

Variation de la masse moléculaire en fonction du temps de réaction. — L'avancement de la réaction a été suivi par la détermination de la viscosité des produits. Nous avons consigné dans le tableau suivant, les valeurs de $[\eta] \times 10^3$ pour les différents polymères étudiés, quand la polycondensation est effectuée à la température d'ébullition du phthalate d'éthyle (+ 297° C) et sous une pression de 1 mm Hg. P_s et C_s y représentent respectivement les précondensats et les condensats traités *i* heures dans les conditions décrites ci-dessus.

L'analyse des résultats montre que tous les produits se comportent sensiblement de la même façon. La viscosité croît en fonction du temps, passe par un maximum, pour décroître ensuite, probablement par suite de la dégradation thermique du polymère. On peut remarquer par ailleurs, qu'à l'exception du cas du térylène — pour lequel le maximum de viscosité est de 0,4 — la valeur de ce maximum se situe en général aux environs de 0,130.

Composé . . .	P _s	P ₄	P ₅	C ₁	C ₂	C ₈	C ₄	C ₆
Chlor-2 . . .	—	32	—	90	—	133	120	—
Brom-2 . . .	—	—	25	88	—	115	110	—
Méthyl-2 . . .	—	—	25	85	110	—	—	65
Dichlor-2-5 . . .	—	—	40	100	—	136	128	—
Dibrom-2-5 . . .	11	—	26	93	105	131	—	—
Diméthyl-2-5 . . .	34	—	—	100	115	135	105	—
Diméthyl-2-3 . . .	—	—	43	86	95	105	—	65
Térylène . . .	—	77	—	228	315	365	320	—

Influence de la pression. — Dans les conditions opératoires indiquées, le maximum est atteint au bout de trois heures environ, mais il peut l'être beaucoup plus rapidement à condition de travailler sous une pression plus faible. Le tableau suivant illustre l'influence de la pression sur la vitesse de polycondensation. Nous y avons porté la viscosité d'un précondensat de diméthyl-2-5 téréphthalate d'éthylène glycol au bout d'une heure, en fonction de la pression à laquelle s'est effectuée la réaction : l'utilisation de faibles pressions permet d'abréger considérablement la deuxième phase de la réaction.

Viscosité $\times 10^3$ après 1 heure de réaction	Pression en mm Hg
—	—
70	2
100	1
140	0,2 à 0,1

Propriétés des produits obtenus.

I. Points de fusion et points de transition. Solubilités. — Nous avons donc polycondensé avec le glycol les acides chlor-2, brom-2, méthyl-2, dichlor-2-5, dibrom-2-5 téréphthaliques, ainsi que les trois acides diméthyl téréphthaliques isomères. Tous ces composés se polycondensent dans des conditions analogues à celles utilisées pour la préparation du térylène lui-même, à l'exception de l'acide diméthyl-2-6 téréphthalique. Le diméthyl-2-6 téréphthalate de méthyle, comporte en effet deux groupes esters, dont l'un, entouré en o-o' par deux groupes méthyle, manifeste un fort encombrement stérique. Dans les conditions opératoires utilisées, seul le groupe ester libre s'échange avec le glycol. On obtient suivant la concentration en glycol, soit un ester méthyl glycolique, soit un dimère résultant de l'élimination d'une molécule de glycol entre deux molécules d'ester méthyl-glycolique. Lorsqu'il est chauffé en présence d'un excès de glycol, ce dernier composé se scinde en deux molécules d'ester méthyl glycolique, caractérisé par son phényluréthane. La masse moléculaire du dimère a été déterminée par cryoscopie dans le benzène (20). Les autres acides réagissent normalement, et dans le cas de l'acide diméthyl-2-5 téréphthalique, on peut isoler le premier terme de la réaction (diméthyl-2-5 téréphthalate d'éthylène glycol ou *bis* hydroxyéthyl téréphthalate) qui a été caractérisé par son phényluréthane. Dans le cas des dérivés halogénés, malgré la réactivité bien connue des halogènes en ortho d'un carboxyle, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence de réaction décelable de l'halogène. Il ne semble donc pas que les halogènes, dans les conditions expérimentales décrites tout au moins, interviennent dans la réaction.

Les divers polymères obtenus présentent tous des caractères communs. Liquides visqueux à température élevée, ils ont après refroidissement rapide, l'aspect d'un verre transparent, friable, à cassure conchoïdale qui commence à se ramollir vers 80° C. Les polymères méthylés sont incolores, les dérivés chlorés légèrement jaunes, et les dérivés bromés plus franchement bruns. Cette coloration a été attribuée à une légère dégradation thermique des polymères halogénés au cours de la polycondensation.

Lorsqu'on réchauffe progressivement ces polymères au-dessus de leur point de ramollissement, on observe des comportements différents suivant que le produit est mono- ou disubstitué.

Les polymères monosubstitués se ramollissent progressivement pour donner des liquides visqueux transparents quelle que soit la température.

(20) M. CACHIA et H. WAMI, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 310.

Les polymères disubstitués au contraire, commencent à se ramollir, puis à partir d'une température de l'ordre de 80°, apparaissent des parties opaques, et au bout d'un temps suffisamment long — 1/2 heure à 2 heures suivant les cas, vers 90°-100° — le produit devient totalement opaque. La transformation se fait avec une forte contraction, et le polymère se présente alors sous l'aspect d'une masse dure, difficile à broyer, ressemblant à de la porcelaine, qui a entre 140° et 200° C, suivant les cas, un point de fusion net.

Ces différences de comportement entre les deux types de polymères se retrouvent quand on les soumet à l'action des solvants, ou quand on ajoute un non-solvant à la solution limpide d'un polymère.

Les premiers sont solubles à chaud dans la plupart des solvants organiques usuels et y gonflent à froid. Par refroidissement certaines de ces solutions se troublent, et au bout d'un certain temps se séparent en deux phases homogènes. Il en est de même lorsqu'on ajoute un non-solvant à une solution limpide de ces produits : une huile précipite. En aucun cas le polymère ne peut être ainsi obtenu à l'état solide.

Les seconds, au contraire, beaucoup moins solubles dans les mêmes conditions, fournissent par refroidissement des solutions, ou par adjonction d'un non-solvant, des précipités floconneux, filtrables, qui présentent un point de fusion net.

Nous avons précisé ces résultats en traçant les courbes d'analyse thermique différentielle de la plupart des polymères étudiés. Celles-ci permettent de constater que les dérivés monosubstitués possèdent un seul point de transformation (transition du second ordre) tandis que les dérivés disubstitués présentent en outre une zone de fusion et une zone de cristallisation spontanée, c'est-à-dire les caractères généraux des polymères cristallins (fig. 3 et 4).

Les points de transformation sont dans tous les cas nettement inférieurs à ceux du térylène : les points de transition se situent aux environs de 60° C — térylène 80° C — et les points de fusion, qui sont tous du même ordre de grandeur, sont pour les dérivés disubstitués de l'ordre de 170°-190° C — térylène : 260° C.

Les valeurs obtenues par analyse thermique sont en général plus élevées que celles observées au microscope à platine chauffante, mais du même ordre de grandeur, sauf dans le cas du polydiméthyl-2-3 téréphthalate d'éthylène glycol. Ceci tient au fait que ce composé, par suite de sa masse moléculaire relativement faible présente une fusion très étalée.

Ces faits nous ont suggéré l'interprétation suivante :

Les polymères monosubstitués sont toujours obtenus à l'état amorphe. En présence de solvants ils fournissent une phase coacervée.

Les polymères disubstitués, au contraire, peuvent être obtenus à l'état amorphe par trempe, mais un recuit, l'action des solvants et

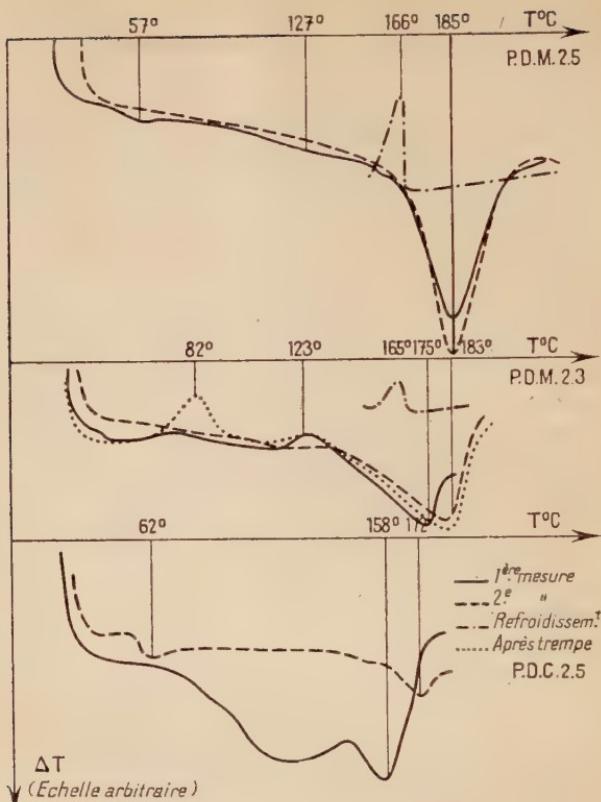


Fig. 3.

P.D.M.2.5 = polydiméthyl-2-5 téraphthalate.

P.D.M.2.3 = polydiméthyl-2-5 téraphthalate.

P.D.C.2.5 = polydichloro-2-5 téraphthalate.

l'action des non-solvants sur les solutions, permettent de les obtenir à l'état cristallin.

Cette hypothèse a été vérifiée par l'étude de la diffraction des rayons X suivant la méthode de Debye-Scherrer. Les clichés de diffraction des polymères monosubstitués ne présentent aucune raie et révèlent donc une structure totalement amorphique, tandis que les polymères disubstitués, présentent quand ils ont été recuits ou précipités une cristallinité au moins partielle qui permet d'établir leur structure (fig. 5, voir planche h. t.).

En résumé donc, les produits disubstitués présentent un point de fusion relativement élevé, tandis que les monosubstitués n'ont pas

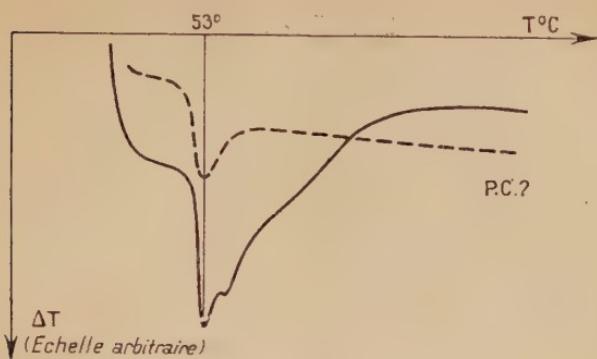


Fig. 4. — P.C.2 = polychloro- α téraphthalate d'éthylène glycol.

à proprement parler de point de fusion, mais un point de transition apparente du second ordre. Seuls les premiers peuvent être obtenus à l'état cristallin.

On comprend aisément ces résultats si l'on considère que dans un polymère monosubstitué, le substituant peut occuper 4 positions sur le noyau benzénique, tandis que pour un quelconque dérivé disubstitué, il n'y a que deux configurations possibles d'ailleurs symétriques par rapport à l'axe de la chaîne.

Plus il y a de configurations possibles, et plus la variation d'entropie à la fusion est grande. La température de fusion étant donnée par : $T_f = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ où ΔS et ΔH représentent respectivement les variations d'entropie et d'enthalpie à la fusion ; les polymères disubstitués présenteront un point de fusion plus élevé que les monosubstitués. D'autre part, l'énergie thermique nécessaire pour que les substituants se placent dans des sites régulièrement disposés, de telle façon que la cristallisation puisse se faire, est plus grande dans le cas des monosubstitués que dans les autres (le désordre est plus grand). Ceux-ci cristallisent donc moins facilement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. DIMÉTHYL-2-5 TÉRÉPHTALATE D'ÉTHYLÈNE GLYCOL. — Au cours de la deuxième phase de la polycondensation se sublime un produit blanc, cristallisé, qui est entraîné dans les pièges par le courant d'azote. Par recristallisation dans l'eau il se présente en aiguilles incolores $F = 70^\circ$. L'analyse ne permettant pas de distinguer entre le monomère et les produits de polymérisation, nous en avons préparé un phényluréthane. Par cristallisation dans le benzène on obtient

des bâtonnets courts $F = 158-159$. L'analyse montre qu'il s'est fixé deux radicaux isocyanate par molécule.

*Analyse du phényluréthane $C_{25}H_{26}O_6N_2$ P.M. 488,
Calc. p. 100 : N 5,73 tr. N 5,64.*

II. SOLUBILITÉS DES POLYMIÈRES. — La solubilité des polymères a été étudiée dans 14 solvants usuels, et les résultats consignés dans le tableau ci après (p. 26 et 27). A titre de comparaison nous avons indiqué les résultats relatifs à un échantillon de térylène préparé par nous dans les mêmes conditions.

III. POINTS DE RAMOLLISSÉMENT. POINTS DE FUSION. POINTS DE TRANSITION. — Les points de ramollissement ont été déterminés au banc chauffant de Köfler, par la température la plus basse à laquelle le polymère commence à coller à la surface du banc. Les points de fusion ont été observés au microscope à platine chauffante : le point de fusion commençante (première température indiquée) est celui où les bords des grains de polymère commencent à s'estomper, le point de fusion finissante (2^e température indiquée) est celui où les gouttes de polymère commencent à fluer et se rejoignent (*).

Composé	Point de ramollissement	Point de fusion
Térylène . . .	—	258°-265° C
Chlor-2 . . .	71°	82°-92°
Brom-2 . . .	92°	105°-115°
Méthyl-2 . . .	58°	65°-70°
Dichlor-2-5 . . .	90°	160°-165°
Dibrom-2-5 . . .	100°	185°-190°
Diméthyl-2-5 . . .	80°	175°-180°
Diméthyl-2-3 . . .	80°	150°-155°

II. Structure cristalline. — L'étude aux rayons X des filaments de térylène tirés aux environs du point de transition du second ordre (4), permet d'établir que ce composé a une structure cristalline correspondant à une maille triclinique dont les paramètres sont :

$$\begin{array}{ll} a = 4,56 \text{ \AA} & \alpha = 98^\circ 30' \\ b = 5,94 \text{ \AA} & \beta = 118^\circ \\ c = 10,75 \text{ \AA} & \gamma = 112^\circ \end{array}$$

(*) Le point de ramollissement des dérivés disubstitués est difficile à évaluer car les produits cristallisent au cours du chauffage pour fondre ensuite plus haut.

Les paramètres du réseau réciproque sont donnés par les relations :

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma} = 0,39537 \quad a^* = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{\sin \beta \cdot \sin \gamma^*} = 0,28444$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \cdot \sin \alpha} = 0,57235 \quad b^* = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{\sin \gamma \cdot \sin \alpha^*} = 0,19767$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta} = 0,50845 \quad c^* = \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{\sin \alpha \cdot \sin \beta^*} = 0,11470$$

et la formule qui donne les N_{hkl} du réseau réciproque s'écrit :

$$N_{hkl} = h^2a^2 + k^2b^2 + l^2c^2 + 2(hka^*b^*\cos\gamma^* + klb^*c^*\cos\alpha^* + lhc^*a^*\cos\beta^*)$$

soit :

$$(1) N_{hkl} = 0,08320h^2 + 0,03908k^2 + 0,01316l^2 \\ + 2(0,02899hk + 0,00897kl + 0,01894lh).$$

Pour vérifier cette structure, nous avons étudié la diffraction des rayons X par un térylène de notre fabrication finement pulvérisé, suivant la technique de Debye-Scherrer. Nous avons ainsi obtenu un cliché présentant des raies caractéristiques dont nous avons mesuré les N_{hkl} à partir de leur distance D à la trace du faisceau direct. Le tableau suivant montre la bonne concordance observée entre les valeurs expérimentales et théoriques de N_{hkl} pour les raies relativement intenses. Pour chiffrer l'intensité des raies, nous avons attribué arbitrairement à la plus intense la valeur 10 et à la moins intense la valeur 0. L'intensité d'une raie quelconque est alors appréciée par un nombre compris entre 0 et 10.

D mm	N_{hkl} exp.	N_{hkl} calc.	Indices	Intensités
32,9	0,0346	0,0343	0 1 1	8
35,5	0,0400	0,0391	0 1 0	10
43,3	0,0597	0,0601	1 0 2	5
45,1	0,0645	0,0643	1 1 0	8
48	0,0730	0,0732	0 1 1	2
49	0,0760	0,0770	1 1 2	0
52,8	0,0885	0,0880	1 0 3	10
56,8	0,1016	0,1037	0 1 3	2
66,3	0,1380	0,1376	1 1 1	1
73	0,1660	0,1671	0 2 3	1

Pour comparer les polytéraphthalates disubstitués — les seuls qu'il nous ait été possible d'obtenir à l'état cristallin — au térylène, nous avons étudié de la même façon leur diagramme aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer.

	Tergal	P.G.-2	P.B.-2	P.M.-2	P.D.C.-2;5	P.D.B.-2;5	P.D.M.-2;5	P.D.M.-2;3
Eau	—	—	—	—	—	—	—	—
Alcool.	—	—	—	—	—	—	—	—
Alcool butylique	—	° +, t	° +, t	° +, t	° +, p	° +, p	° +, p	° +, p
Glycol	—	° +, t	° +, t	° +, t	° +, p	° +, p	° +, p	° +, p
Acétone	—	—	° +, t	° +, t	° +, t	—	—	—
Chloroforme	—	++	++	++	° +, p	° +, p	—	—
Heptane	—	—	—	—	—	—	—	—
Benzène	—	—	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzene	—	—	—	—	—	—	—	—
		++ +, g	++, g	++, g				

Pyridine	^o	+++, g	+++	+++	+++	+++	++, g	++, g	++, g	++, g
m-Crésol	^o	+++, t	++	++	++	++	++	++	++	++
Anisole	^o	+++, p	++	++	++	++	+++, p	+++, p	+++, p	+++, p
Anhydride acétique	^o	++, p	o	o	o	o	o	o	o	o
Acétate d'éthyle	—	—	o	o	o	o	o	o	o	o

Légende : P.C.-2 : polychlor-2 téraphthalate d'éthylène glycol, P.B.-2 : polybrom-2, P.M.-2 : polyméthyl-2, P.D.C.-2-5 : polydichlor-2-5, P.D.B.-2-5 : polydibrom-2-5, P.D.M.-2-3 : polydiméthyl-2-3.

insoluble
o gonfle à froid
+ un peu soluble
+ soluble
++ très soluble

la solution se trouble et donne une huile par refroidissement
formation d'un précipité par refroidissement
formation d'un gel par refroidissement

N. B. — Dans chaque case, la ligne supérieure indique le comportement à froid et la ligne inférieure le comportement à chaud et par refroidissement. Quand ne figure qu'une seule ligne, il s'agit du comportement à froid et à chaud.

Les clichés obtenus pour les dichlor-2-5 (II), dibrom-2-5 (III) et diméthyl-2-5 (IV) et (IV') téraphthalates d'éthylène glycol, présentent entre eux des analogies frappantes. La position et l'intensité des raies sont dans les trois cas à peu près les mêmes (fig. 6, voir planche h. t.).

Le polydiméthyl-2-3 téraphthalate d'éthylène glycol (V), bien qu'ayant les mêmes raies, se distingue des précédents par la répartition des intensités. Mais, bien que tous ces clichés présentent une certaine parenté avec celui du térylène lui-même, ils possèdent tous des groupes de raies intenses que l'on ne retrouve pas dans le cas de ce dernier composé. La structure cristalline des polytéraphthalates d'éthylène glycol disubstitués, bien que voisine de celle du térylène en est donc différente.

Quand on compare les N_{hkl} expérimentaux à ceux calculés en utilisant la formule (1) relative au térylène, on constate, qu'il dépendamment des raies présentes sur les clichés qui sont incompatibles avec la structure cristalline du térylène, une concordance convenable est observée, toutes les fois que l'indice l est pair ($l = 0, 2, 4$). Cette remarque nous a suggéré de diviser par 2 le coefficient de l dans la formule (1), ce qui revient à prendre $c^* = 0,05735$. La formule (1) devient alors :

$$(2) N_{hkl} = 0,08320h^2 + 0,03908k^2 + 0,00329l^2 + 2(0,02899hk + 0,00449kl + 0,00947lh).$$

La comparaison des N_{hkl} expérimentaux à ceux calculés par la formule (2) permet alors d'interpréter un plus grand nombre de raies des clichés. Il reste cependant des raies incompatibles avec la structure définie par cette formule, puisque présentes sur les clichés et non calculables par celle-ci. On peut toutefois remarquer dans ce dernier cas, que les N_{hkl} expérimentaux dont les valeurs concordent avec celles fournies par la formule (2), ont un indice h égal à 0 dans la plupart des cas. On pouvait supposer dès lors que l'indice h était responsable des absences et des non-concordances. Nous nous sommes donc proposés de calculer la véritable valeur de ce coefficient. Pour cela, nous avons essayé d'attribuer *a priori* à une raie simple dont l'indice h n'est pas nul, l'un des N_{hkl} expérimentaux que la formule (2) ne permet pas de retrouver. Après diverses tentatives infructueuses, nous nous sommes fixés la raie 1 0 0 et lui avons attribué un N_{hkl} de 0,0256.

Pour cette raie $N_{hkl} = a^{*2}h^2 = a^{*2} = 0,0256$. On en tire alors $a^* = 0,16$. En portant cette nouvelle valeur de a^* dans la formule (2) on obtient la formule (3) :

$$(3) N_{hkl} = 0,0256h^2 + 0,03908k^2 + 0,00329l^2 + 2(0,01608hk + 0,00449kl + 0,00525lh),$$

L'application de cette formule — qui résulte de la donnée arbitraire d'une seule raie — permet alors d'interpréter toutes les raies de tous

les clichés avec une excellente concordance, dans la région où les raies sont suffisamment intenses et fines pour être pointées sans trop grosse erreur (Ceci correspond à des valeurs de N_{hkl} comprises entre 0 et 0,1).

Nous pouvons alors calculer les paramètres a , b , c , du réseau cristallin des polytéraphthalates d'éthylène glycol disubstitués (Les angles demeurant inchangés en première approximation).

On trouve :

$$a = \frac{I}{a^* (\sin \beta \cdot \sin \gamma^*)} = 8,37 \text{ \AA}$$

$$b = \frac{I}{b^* (\sin \gamma \cdot \sin \alpha^*)} = 5,94 \text{ \AA}$$

$$c = \frac{I}{c^* (\sin \alpha \cdot \sin \beta^*)} = 21,50 \text{ \AA}.$$

Tous les produits étudiés ont donc très sensiblement la même maille cristalline triclinique, dont les paramètres sont :

$$a = 8,37 \text{ \AA} \quad \alpha = 98^\circ 30'$$

$$b = 5,94 \text{ \AA} \quad \beta = 118^\circ$$

$$c = 21,50 \text{ \AA} \quad \gamma = 112^\circ$$

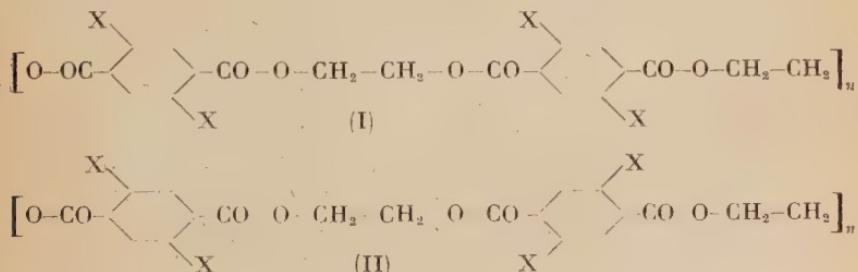
Quand on compare cette maille à celle du térylène, on voit que les seules différences sont :

1^o Une dilatation de la maille dans le sens de la chaîne (ce qui donne un paramètre c double dans le cas des produits disubstitués).

2^o Un écartement beaucoup plus considérable entre les chaînes (le paramètre a varie de 4,56 à 8,37 \AA).

Ces résultats peuvent s'interpréter de la façon suivante :

En effet, dans le cas du térylène, les chaînons successifs d'une molécule sont identiques, et, puisque les chaînes sont en extension pratiquement complète, mesurent 10,75 \AA. Il n'en est pas de même dans le cas des dérivés disubstitués, dans lesquels les chaînons successifs peuvent être identiques ou différents comme le montre la figure ci-dessous :



Le fait que l'on trouve pour ces produits une période double de celle du térylène implique alors que les chaînons successifs sont différents, dans les parties cristallines au moins. Le polymère doit donc être représenté par la formule (II).

D'autre part, puisque l'écartement des chaînes est plus grand pour les dérivés disubstitués, que dans le cas du térylène, les responsables de cette dilatation de la maille sont les substituants introduits. Comme

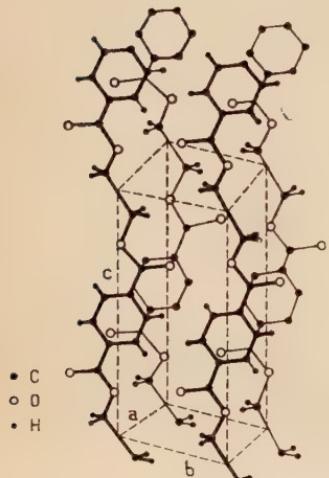


Fig. 7. — Structure du térylène.



Fig. 8. — Structure des dérivés substitués du térylène.

ceux-ci ont des rayons de Van der Waals voisins ($\text{Cl} = 1,80 \text{ \AA}$, $\text{Br} = 1,90 \text{ \AA}$, $\text{CH}_3 = 2,0 \text{ \AA}$) on comprend que cet écartement soit le même dans les quatre cas étudiés, en première approximation au moins.

De plus, le fait que le paramètre b demeure inchangé, suggère que les substituants de deux chaînes voisines d'un même plan réticulaire, ne se trouvent pas en face les uns des autres, mais disposés alternativement de part et d'autre de la chaîne principale (fig. 7 et 8).

En résumé, l'introduction de deux substituants symétriquement disposés par rapport à l'axe de la chaîne, ne modifie pas d'une manière

essentielle la structure cristalline du térylène, mais provoque une dilatation de la maille dans deux dimensions.

Nous avons groupé dans les quatre tableaux suivants, les résultats

TABLEAU

Polydichlor-2-5 téréphtalate d'éthylène glycol (cliché II).

Intensité	Dmm.	N_{hkl} exp.	N_{hkl} calculé			Indices		
			N_1	N_2	N_3	(1)	(2)	(3)
9	19	0,0120	0,0132	0,0132	0,0132	0 0 1	0 0 2	0 0 2
6	23,3	0,0175	—	—	0,0177	—	—	1 0 2
3	30,5	0,0297	—	0,0296	0,0296	—	0 0 3	0 0 3
5	43,6	0,0605	0,0601	0,0601	0,0597	1 0 2	1 0 4	1 0 2
5	49	0,0757	0,0771	0,0776	0,0767	1 1 2	1 1 1	2 1 0
10	52,8	0,0885	0,0880	—	0,0866	1 0 3	—	1 0 3

TABLEAU

Polydibrom-2-5 téréphtalate d'éthylène glycol (cliché III).

Intensité	Dmm.	N_{hkl} exp.	N_{hkl} calculé			Indices		
			N_1	N_2	N_3	(1)	(2)	(3)
1	19,5	0,0120	0,0132	0,0132	0,0132	0 0 1	0 0 2	0 0 2
0	23	0,0170	—	—	0,0177	—	—	1 0 2
9	44	0,0615	0,0601	0,0601	0,0597	1 0 2	1 0 4	1 0 3
4	48,8	0,0754	0,0771	0,0776	0,0754	1 1 2	1 1 1	2 1 0
10	52,2	0,0865	0,0880	—	0,0866	1 0 3	—	1 0 3
0	61	0,1175	0,1184	—	0,1175	0 0 3	—	1 2 0

relatifs aux divers polymères disubstitués étudiés. Dans chaque tableau, la première colonne donne l'intensité de la raie évaluée qualitativement comme il a été dit ci-dessus, la deuxième, la distance D de la raie à la trace du faisceau direct, la troisième le N_{hkl} expérimental qu'on en déduit au moyen de la courbe d'étalonnage de la chambre. Nous avons porté dans la quatrième colonne, les N_{hkl} calculés par les formules (1), (2), (3) (représentés par N_1 , N_2 , N_3) et dans la cinquième colonne les indices correspondant à chacune des valeurs calculées. On peut ainsi voir aisément que la formule (3) permet la meilleure interprétation des raies expérimentales observées.

TABLEAU

Polydiméthyl-2,5 téraphthalate d'éthylène glycol (cliché IV et IV').

Intensité	Dmm.	N_{hkl} exp.	hkl calculé			Indices		
			N_1	N_2	N_3	(1)	(2)	(3)
1	14,5	0,0030	—	—	0,0033	—	—	001
3	20	0,0120	0,0132	0,0132	0,0132	001	002	002
10	23,7	0,0182	—	—	0,0183	—	—	101
1	27	0,0234	—	—	0,0236	—	—	103
1	28,5	0,0260	—	—	0,0256	—	—	100
1	33,5	0,0358	0,0343	0,0343	0,0361	011	012	104
0	35	0,0390	0,0391	0,0391	0,0391	010	010	010
2	41,5	0,0548	0,0558	0,0558	0,0558	012	014	014
1	43,3	0,0597	0,0601	0,0601	0,0597	102	104	102
10	45,2	0,0649	0,0643	0,0643	0,0659	110	110	212
2	47	0,0700	0,0702	0,0702	0,0702	011	012	012
2	48	0,0730	—	—	0,0732	—	—	202
3	50	0,0792	0,0784	0,0776	0,0790	101	111	114

TABLEAU

Polydiméthyl-2-3 téréphtalate d'éthylène glycol (cliché V et VI).

Intensité	Dmin.	N_{hkl} exp.	N_{hkl} calculé			Indices		
			N_1	N_2	N_3			
1	18	0,0120	0,0132	0,0132	0,0132	0 0 1	0 0 2	0 0 2
2	23,5	0,0177	--	--	0,0177	--	--	1 0 2
1	34,5	0,0376	--	--	0,0372	--	--	1 1 1
3	34,9	0,0387	0,0391	0,0391	0,0391	0 1 0	0 1 0	0 1 0
10	35,5	0,0400	--	--	0,0393	--	--	1 0 1
3	39	0,0485	--	--	0,0483	--	--	1 1 2
10	43,3	0,0597	0,0601	0,0601	0,0597	1 0 2	1 0 4	1 0 2
1	48	0,0730	--	--	0,0732	--	--	2 0 2
10	51,8	0,0845	0,0832	0,0832	0,0843	1 0 0	1 0 0	2 0 1
1	55	0,0957	0,0975	0,0956	0,0956	1 1 1	0 1 3	0 1 3
1	58,5	0,1077	0,1037	0,1054	0,1020	0 1 3	1 0 1	2 0 0
2	62,1	0,1215	0,1213	--	0,1201	1 1 2	--	1 0 4

III. *Relation entre la viscosité et la masse moléculaire.* — Staudinger (15) le premier a montré que les solutions diluées de polymères présentent une viscosité intrinsèque d'autant plus élevée que la masse moléculaire du soluté est plus grande. Des mesures sur plusieurs types de polymères, dont il déterminait indépendamment la viscosité et la masse moléculaire, lui permirent de proposer la relation empirique :

$$[\eta] = KM. \quad (1)$$

Malheureusement cette relation n'est vérifiée que pour un nombre restreint de polymères, et on lui a substitué une relation plus générale, d'origine également empirique, qui s'écrit :

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2)$$

dont l'équation de Staudinger n'est que le cas particulier correspondant à $\alpha = 1$. Les coefficients K et α de la formule (2) dépendent du solvant, du polymère, et dans une certaine mesure de la température. Pour des polymères en pelotes statistiques, des considérations théoriques permettent de vérifier le fait que α est en général compris entre 0,5 et 1.

La meilleure méthode de détermination de ces constantes, consiste donc à mesurer indépendamment la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire du polymère étudié, et à porter sur un diagramme $\log [\eta]$ en fonction de $\log M$. Comme l'équation (2) s'écrit en passant aux logarithmes :

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M \quad (3)$$

on obtient ainsi une droite dont la pente est α et dont l'ordonnée à l'origine fournit K.

Une complication supplémentaire est cependant introduite du fait que les polymères obtenus ne sont jamais homogènes, et que les seules valeurs directement accessibles sont des valeurs moyennes qui dépendent de la manière dont elles ont été déterminées. Ainsi, le dosage des groupes terminaux fournit une masse moléculaire moyenne en nombre M_n , les mesures de diffusion de la lumière permettent d'atteindre la masse moléculaire moyenne en poids, M_w , tandis que la masse moléculaire moyenne obtenue par viscosité, M_v , est différente des deux premières.

On ne commet pas cependant une grande erreur dans le calcul de M par la relation (2), si le coefficient α est voisin de 1 d'une part et si les échantillons de polymère examinés ne sont pas trop hétérogènes d'autre part.

Dans le cas du térylène, Griehl et Neue, ont montré que pour des échantillons fractionnés dont les viscosités étaient mesurées dans une solution 1/1 de phénol et de tétrachloréthane, la viscosité et la masse numérique moyenne étaient liées par la relation :

$$[\eta] = 0,9 \cdot 10^{-4} M_n^{0,87}$$

tandis que pour des échantillons non fractionnés, on trouve :

$$[\eta] = 1,27 \cdot 10^{-4} M_n^{0,86}$$

⁽²¹⁾ P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, N. Y., 1953, 310-315.

Dans ces conditions M_v et M_w sont sensiblement les mêmes, puisque α est très voisin de l'unité. D'autre part, le degré d'hétérogénéité du polymère, mesuré par la quantité $\frac{M_w}{M_n} - 1 = U$ reste sensiblement constant et égal à 0,5 environ, dans un domaine de poids moléculaires compris entre 5 000 et 25 000. Dans ce domaine donc, on peut appliquer une formule du type $[\eta] = KM^\alpha$ puisque l'écart entre M_n et M_v (assimilé à M_w) reste constant.

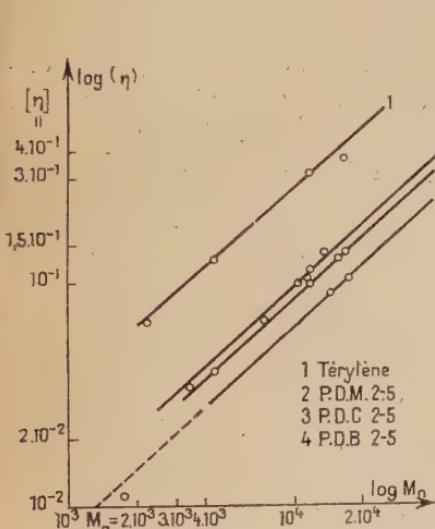


Fig. 9.

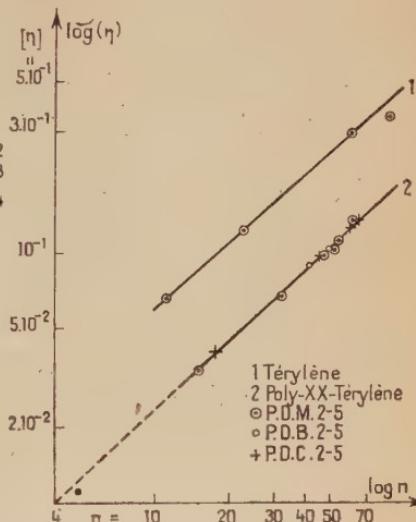


Fig. 10.

Nous avons donc déterminé, d'une part la viscosité de nos polymères dans le métacrésol, et d'autre part le nombre de groupes terminaux, en dosant l'azote sur les phényluréthannes obtenus par action de l'isocyanate de phényle sur les polymères.

En portant $\log [\eta]$ en fonction de $\log M_n$, on obtient pour chaque polymère, une série de points qui s'alignent sur une droite de pente très voisine de 0,9. Pour tous les polymères étudiés, ces droites sont parallèles (fig. 9).

Pour tenir compte des différences de masses moléculaires des monomères, nous avons transformé la formule (2). En désignant par M_0 la masse moléculaire du maillon élémentaire de la chaîne, on peut écrire en négligeant les extrémités :

$$[\eta] = KM_0^\alpha n^\alpha = kn^\alpha \quad (7)$$

où n est le nombre de chaînons élémentaires d'une macromolécule.

Quand on porte alors $\log [\eta]$ en fonction de $\log n$, on constate que pour tous les polymères disubstitués étudiés, les points représentatifs s'alignent sur une même droite, correspondant à $\alpha = 0,9$ et $k = 3,2 \cdot 10^{-3}$. Pour le térylène au contraire, on obtient une droite parallèle à la précédente ($\alpha = 0,9$) qui correspond à $k = 7,7 \cdot 10^{-3}$ (fig. 10).

On peut donc tirer de ces résultats les conclusions suivantes :

1^o Les chaînes macromoléculaires sont, pour tous les produits étudiés, à peu près rigides, puisque le coefficient α de la formule $[\eta] = KM^\alpha$ est très peu différent de 1.

2^o La relation viscosité-degré de polymérisation est la même pour tous les polymères disubstitués étudiés.

3^o A degré de polymérisation égal, le térylène présente une viscosité à peu près double de celle observée pour les dérivés disubstitués.

Comme le seul paramètre commun à tous les dérivés disubstitués, est l'encombrement moyen du chaînon élémentaire (le volume des différents substituants introduits est constant en première approximation), il est légitime de penser que cette anomalie de comportement provient de la présence des substituants, qui écartant les chaînes, rendent les pelotes de polymère plus perméables au solvant, et de ce fait diminuent la viscosité intrinsèque.

Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X. La présence des substituants, dans les parties cristallines au moins, se manifeste par une distorsion considérable de la maille cristalline.

Propriétés mécaniques et tinctoriales du polydiméthyl-2-5 téréphthalate. Copolymères avec le térylène.

En conclusion de ce travail, il était intéressant d'essayer de se rendre compte si les dérivés substitués du térylène présentaient des qualités technologiques convenables, justifiant éventuellement un examen plus poussé.

Or, l'étude précédente nous a montré que seuls les polymères disubstitués peuvent cristalliser. C'est pourquoi nous avons limité notre étude à un composé de ce type, le plus accessible, le polydiméthyl-2-5 téréphthalate d'éthylène glycol. De plus nous avons cherché à apprécier l'évolution des propriétés du térylène par addition de quantités progressivement croissantes de dérivé diméthylé.

Cette étude nécessitait au préalable la préparation de filaments aussi réguliers que possible pour permettre une appréciation correcte des propriétés mécaniques et tinctoriales.

Préparation de filaments. — L'appareil d'extrusion utilisé pour la préparation des filaments est représenté sur la figure 11. Le tube d'extrusion T, terminé par un capillaire C de 0,5 mm de diamètre, est placé dans une chemise thermostatique chauffée par les vapeurs de glycol bouillant 197°C — un peu au-dessus du point de fusion du polymère — 185°C —. Quand la masse du polymère a fondu, on applique une pression d'azote. Une goutte de polymère liquide se forme à l'extrémité du capillaire. On l'étire avec des brucelles, et enroule le filament obtenu sur un tambour qui peut, au moyen d'un système de poulies, tourner à des vitesses variables. En réglant la vitesse d'arrivée du polymère, par l'intermédiaire de la pression d'azote, et la vitesse de rotation du tambour, on obtient des filaments d'épaisseur variable (0,2 à 0,05 mm).

Propriétés mécaniques. — Les propriétés mécaniques des filaments ont été étudiées sur une micromachine de Chévenard que M. le professeur Fayreeneu l'obligeance de mettre à notre disposition.

Nos premiers essais ont porté sur un polymère de viscosité intrinsèque 0,13 ($M = 14\,000$) et nous ont fourni des filaments amorphes extrêmement cassants, dont on ne peut qu'évaluer approximativement la résistance mécanique. Ces filaments s'étirent vers 65°C , mais leur finesse après étirage exclut toute possibilité de mesure de la ténacité, qui de toute façon est très faible.

Pour obtenir de meilleurs résultats, nous avons préparé, en utilisant comme catalyseur du titanate de butyle, et en conduisant un peu différemment la réaction de polycondensation, un polymère de viscosité intrinsèque 0,24 ($M = 25\,000$). Les filaments amorphes obtenus à partir de ce dernier, sont aisément filables et beaucoup plus résistants. L'étirage vers 80°C — réalisé à la main sur des filaments enroulés sur la surface d'un tube de verre chauffé par les vapeurs de trichloréthylène — leur communiquent une grande souplesse et augmente considérablement leur résistance à la rupture.

Dans le tableau suivant, nous avons indiqué la résistance à la rupture et la limite élastique, déterminées par la moyenne de 4 à 5 mesures, sur des filaments obtenus à partir de divers échantillons de polydiméthyl-

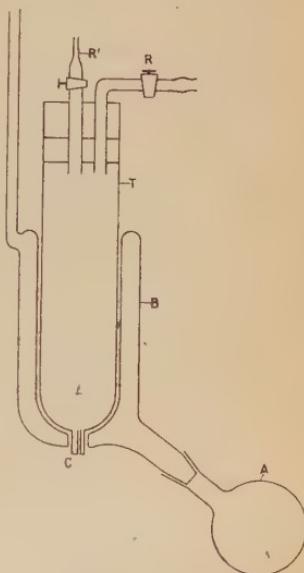


Fig. 11.

téréphthalate étirés ou non, dont la viscosité et le pourcentage d'étirage sont indiqués. Le pourcentage d'étirage est obtenu en mesurant la longueur du filament avant et après étirage. Nous avons mentionné en outre, à titre indicatif, les résistances de quelque fibres usuelles.

Composé	P.D.M.-2-5	P.D.M.-2-5	P.D.M.-2-5	Térylène	Térylène	Nylon	Laine	Acétate
Viscosité	0,13	0,24	0,24	0,40	0,6-0,7	—	—	—
Étirage	0	0	100 à 300 p. 100	0	300 à 400 p. 100	—	—	—
Ténacité kg/mm ²	0,5-1	1-2	15-20	3-4	25-100	40-80	15-20	15-20
Limite élast. kg/mm ²	Très faible	Très faible	10-15	1	20-80	—	—	—

(Le diamètre des filaments, mesuré à l'oculaire micrométrique varie de 0,15 à 0,03 mm).

Le polymère étudié présente donc une résistance équivalente à celles de la laine ou de l'acétate de cellulose. Elle est nettement plus faible que celle du térylène industriel, mais ce fait est probablement dû à la viscosité intrinsèque relativement faible de notre polymère (0,24) : celle du térylène industriel se situe aux environs de 0,5-0,7. Une nouvelle étude serait nécessaire pour éléver la masse moléculaire de ce produit et on peut penser qu'il est possible d'arriver à des résistances du même ordre de grandeur que celles du térylène ou tout au moins de différence assez minime pour permettre une utilisation pratique éventuelle.

Propriétés tinctoriales. — L'étude aux rayons X nous ayant révélé que la maille cristalline du polydiméthyl-2-5 téréphthalate est fortement dilatée par rapport à celle du térylène, il était intéressant d'examiner les propriétés tinctoriales de notre polymère et de les comparer à celles du térylène.

La teinture de cette fibre est en effet particulièrement difficile. Ceci est dû, d'après Peters et Vickerstaff, au fait que les molécules de colorant diffusent mal dans l'assemblage cristallin compact du polymère. On est amené dans la pratique industrielle à augmenter le coefficient de diffusion en élevant la température au-dessus de 100°, c'est-à-dire en teignant sous pression. On pouvait se demander si

L'élargissement de la maille n'aurait pas un effet favorable. Mais le temps et les moyens nous ayant manqué pour effectuer une étude complète qui aurait d'ailleurs exigé la préparation de fils calibrés parfaitement réguliers, nous avons eu recours à l'artifice suivant :

La vitesse de teinture et la quantité de colorant susceptible d'être fixée par un matériau sont évidemment liées à la dimension de sa surface extérieure. Faute de fils parfaitement réguliers, nous avons préparé des poudres de granulométrie semblable et fait les essais sur ces poudres. Les différences observées sont alors uniquement fonction de la différence de nature des matériaux.

Pour comparer les aptitudes tinctoriales, on a effectué les teintures sur des poids identiques des divers échantillons dans des conditions identiques de dilution, température et durée. Puis les échantillons sont lavés et le colorant fixé est éliminé par épuisement au Sohxlet à l'aide d'alcool. Les solutions colorées obtenues sont dosées colorimétriquement après des dilutions convenables pour les amener à des transmissions très voisines. Ceci élimine les erreurs dues aux écarts à la loi de Beer.

Le tableau ci-après montre que les colorants dispersables se fixent à peu près trois fois plus facilement sur le polydiméthyl-2-5 téraphthalate que sur le térylène.

Colorant A. — Nitro-4 méthyl-2 Aniline → Ethyl-oxy-éthyl-aniline.

$\lambda \mu$	Concentration		Intensité absorbée	
	Térylène	P.D.M.-2-5	Térylène	P.D.M.-2-5
400	C	C _{1/3}	0,082	0,060
420	"	"	0,110	0,105
440	"	"	0,152	0,152
460	"	"	0,182	0,187
480	"	"	0,194	0,201

Colorant B. — p-nitroaniline → triméthylindolénine.

$\lambda \mu$	Concentration		Intensité absorbée	
	Térylène	P.D.M.-2-5	Térylène	P.D.M.-2-5
520	C ₁	C _{1/3}	0,032	0,028
540	"	"	0,045	0,036
560	"	"	0,054	0,049
580	"	"	0,050	0,045

Copolymères de térylène et de polydiméthyl-2-5 téréphthalate. — Nous nous sommes enfin proposés d'étudier les modifications des propriétés — en particulier du point de fusion — du térylène quand on lui incorpore des proportions variables de dérivé diméthylé.

Nous avons donc préparé par *fusion rapide* des constituants, des mélanges à taux variable de P.D.M.-2-5 et observé que la courbe de points de fusion de mélange est à peu près linéaire dans la plus grande partie du diagramme, comme l'indique le tableau suivant :

P. 100 P.D.M.-2-5 . .	0	20	40	50	60	80	90	100
Point de fusion en °C . .	260	250	241	232	228	220	190	185

Nous avons d'ailleurs vérifié que l'on obtenait les mêmes résultats en coprécipitant par l'acétone, le mélange des deux polymères préalablement dissous dans le métacrésol.

Cependant, lorsqu'on maintient fondu un certain temps le mélange des deux polymères, on constate que le point de fusion s'abaisse rapidement et que la cristallinité des produits diminue pour devenir finalement nulle, comme le montre l'examen des clichés de rayons X.

Le tableau suivant rend compte de cette variation du point de fusion et de la cristallisabilité pour le mélange à 50 p. 100 de P.D.M.-2-5, en fonction du temps, quand le polymère est maintenu à 295° C.

Temps (en minutes) . .	0	20	40	60	120
Point de fusion . .	232	225	85-95	80-90	75-80
État du polymère . .	Crist.	Crist.	Amorphe	Amorphe	Amorphe

Il semble donc, qu'à mesure que l'on prolonge le chauffage, les chaînes des deux types de polymères se répartissent au hasard, pour donner un copolymère statistique dont le point de fusion est considérablement abaissé et dont la cristallisabilité décroît rapidement par suite de son état désordonné.

CONCLUSION

La polycondensation des acides téréphthaliques substitués avec l'éthylène glycol conduit à des polymères cristallins ou amorphes suivant le degré de symétrie de la molécule de monomère. L'application de la

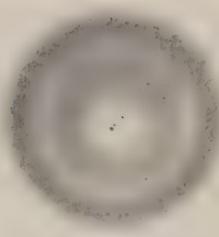
PLANCHE I



1 Polydiméthyl-2,5 térylène



2 Polydichlor-2,5 térylène



3 Polychlor-2 térylène

Fig. 5. — Diagrammes de rayons X.

PLANCHE I (*suite*).

Térylène (I)



Polydiméthyl-2-5 térylène
(IV) et (IV')



Polydichlor-2-5 térylène
(II)



Polydibrom-2-5 térylène
(III)



Polydiméthyl-2-3 térylène
(V) et (V')



Fig. 6. — Diagrammes de rayons X.

méthode d'analyse thermique différentielle, montre qu'ils présentent des points de fusion notablement plus faibles que celui du térylène, ce qui diminue leur dégradation thermique quand on les fond. Il est remarquable de constater que malgré la réactivité des halogènes en ortho d'un carboxyle, les polymères halogénés ne se distinguent pas notamment des polymères méthylés.

La structure cristalline des polymères a été étudiée par les techniques de rayons X. Les dérivés monosubstitués sont totalement amorphes, alors que les dérivés disubstitués présentent une cristallinité comparable à celle du térylène lui-même.

La présence de substituants se manifeste par une dilatation importante de la maille, qui confère à ces produits des qualités tinctoriales supérieures à celles du térylène, et modifie sensiblement le coefficient K de la relation entre viscosité et masse moléculaire. Les propriétés mécaniques du polymère diméthylé sont comparables à celles du térylène.

Enfin, en chauffant pendant un certain temps un mélange de térylène et de diméthyl-térylène, on observe la formation progressive d'un état désordonné. Il se manifeste par un abaissement progressif du point de fusion et la disparition de la cristallinité aux rayons X.

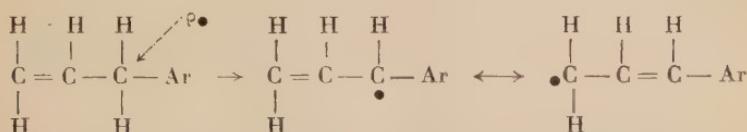
ÉTUDE
DE LA FIXATION DE DÉRIVÉS HALOGÉNÉS
SUR LES ALLYL BENZÈNES
EN PRÉSENCE DE PEROXYDES
ET
CYCLISATION DES COMPOSÉS POLYHALOGÉNÉS
OBTENUS EN DÉRIVÉS NAPHTALÉNIQUES
POLYSUBSTITUÉS (*)

Par RAYMONDE DURAND-DRAN

INTRODUCTION

Les réactions radicalaires de fixation, par effet Kharash, des dérivés halogénés sur les allyl benzènes ont été encore peu étudiées et semblent avoir donné de nombreux résultats négatifs.

Il fallait obtenir des radicaux libres porteurs d'une grande énergie susceptibles de réagir sur la liaison allylique et éviter, autant que possible, la formation de radicaux libres allyliques à structure résonante, et par conséquent stable, provenant du clivage homolytique d'une liaison C — H en position allylique :



Ces radicaux à structure résonante se forment cependant ; nous le verrons dans le second chapitre.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 14 février 1959 devant la Commission d'examen.

Nous avons essayé tout d'abord comme promoteur l'irradiation ultraviolette selon la méthode de Kharash⁽¹⁾⁽²⁾. Il semble que l'énergie soit insuffisante pour provoquer la fixation de dérivés halogénés mais entraîne cependant la formation de résines aux dépens du composé allylique, qui couvrent rapidement le ballon de quartz et interceptent les radiations ultra-violettes.

Nous avons alors pensé à utiliser l'action des peroxydes généralement employés par Kharash.

Kooijman et Farenhorst⁽³⁾ dans une étude importante sur l'addition de CCl_4 aux oléfines en présence de peroxyde de benzoyle signalent avec l'allyl benzène avoir obtenu, avec des rendements atteignant péniblement 12 p. 100, un produit d'addition tétrachloré assez impur.

Nous avons étudié plusieurs dérivés aryl allyliques, l'allyl benzène, les ortho, méta et para allyl toluènes, le paraméthoxy allyl benzène ou estragole, l'allyl-4 méthoxy-2 hydroxy-1 benzène ou eugénol, et tenté de fixer l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, en utilisant comme promoteurs les peroxydes d'acyles : peroxydes de benzoyle et d'acétyle à diverses températures.

Nous avons obtenu des produits d'addition seulement avec l'acide bromhydrique et le tétrachlorure de carbone en présence de peroxyde d'acétyle, rarement de peroxyde de benzoyle.

Ces résultats sur les oléfines aryl allyliques s'accordent avec plusieurs calculs théoriques faits au sujet des travaux de Kharash⁽⁴⁾.

Tsing Tsuan Kou et Mien Chao⁽⁵⁾ ont calculé les énergies d'activation — exprimées en kilogrammes/calorie par mole — nécessaires pour réaliser les fixations de dérivés halogénés sur les oléfines $\text{RCH} = \text{CH}_2$ à double liaison terminale et ont trouvé :

HBr	39,0	CHCl_3	78
CCl_4	39,8	CHBr_3	82,9
CBr_4	43	SiCl_4	43,3
		SiHCl_3	62,3

On remarque que nous sommes parvenus à des résultats seulement avec les dérivés halogénés donnant aisément des radicaux libres.

On admet en général le processus suivant : les peroxydes d'acyle ont une liaison O – O qui se clive facilement pour donner des radicaux libres :

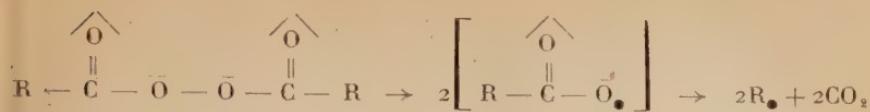
⁽¹⁾ KHARASH, ELWOOD, JENSEN et URRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 1101.

⁽²⁾ G. CLEMENT, *Thèse de doctorat*, Paris, 4 juin 1953.

⁽³⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1951, 70, 867-891.

⁽⁴⁾ KHARASH, JENSEN et URRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 1626, 1864 ; 1946, 68, 154; KHARASH, JENSEN et URRY, *Science*, 1945, 102-128.

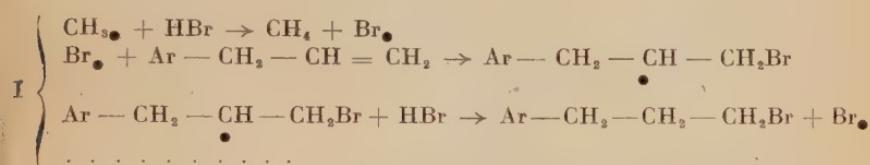
⁽⁵⁾ J. Chinese Chem. Soc., 1947, 15, 150-153 ; 1949, 16, 72-74. Nous n'avons pu nous procurer cette dernière publication et n'en connaissons que le compte rendu publié par les *Chemical Abstracts*.



nous aurons ici le plus souvent $\text{R} = \text{CH}_3$.

Le radical $\text{CH}_3\bullet$ porteur d'une grande énergie peut provoquer la fission homolytique de l'acide bromhydrique et du tétrachlorure de carbone et nous pouvons prévoir la réaction en chaîne qui correspond à la fixation normale sur les allyl benzènes et conduit à des dérivés saturés halogénés.

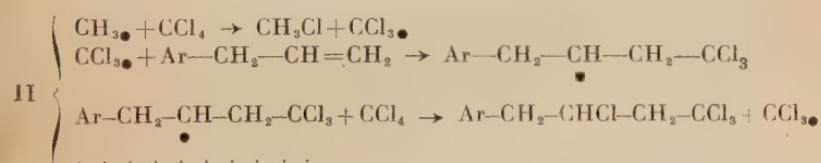
I. — POUR L'ACIDE BROMHYDRIQUE.



Cette réaction nous a permis d'obtenir, avec des rendements moyens de 75 à 80 p. 100 en produit brut, les dérivés suivants :

L' ω -bromopropyl benzène, les ω -bromopropyl toluènes (dérivés ortho, méta et para), l' ω -bromopropyl *p*-méthoxy benzène, le diméthoxy-1.2 ω -bromopropyl-4 benzène et l'acétate d'hydroxy-1 méthoxy-2 ω -bromopropyl-4 benzène dont nous avons vérifié la structure en les transformant en acides aryl butyriques correspondants par l'intermédiaire de leurs combinaisons organomagnésiennes :

II. — POUR LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE :



Cette réaction nous a permis d'obtenir des aryl butanes tétrachlorés, le premier terme étant le tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butane :



Nous signalerons tout de suite que nous avons observé à peu près uniquement les réactions (I) dans la fixation de l'acide bromhydrique, réalisée à froid. Il n'en est plus de même dans la fixation du tétrachlorure de carbone qui nécessite des températures de 82° à 90° ; les réactions recherchées et obtenues (II) s'accompagnent alors de réactions

annexes : isomérisation, polymérisation, formation de téломères à masses moléculaires élevées.

Les dérivés tétrahalogénés obtenus par fixation du tétrachlorure de carbone sur les dérivés aryl allyliques se sont montrés particulièrement réactifs. L'étude systématique de leur déshydrohalogénéation nous semble fournir des exemples intéressants de théories sur le mécanisme des réactions : alors qu'il est aisément de retirer simultanément deux moles d'hydracide, par la potasse alcoolique concentrée par exemple et d'obtenir ainsi des aryl butadiènes dihalogénés :

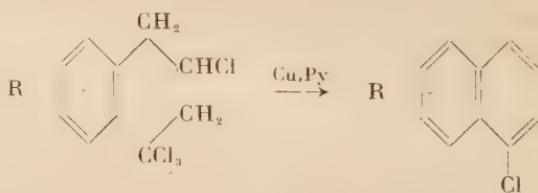


il est très difficile de n'éliminer qu'une mole d'hydracide en choisissant de le faire soit aux dépens d'un chlore en position ω , soit aux dépens du chlore secondaire, pour obtenir les deux butènes isomères :



Nous signalerons ici ne pas avoir obtenu de dérivés acétyléniques à partir de nos produits polyhalogénés : tous les essais de déshydrohalogénéation par l'amidure de sodium en particulier ne nous ont donné que des produits résinifiés.

Toujours dans le but d'éliminer des molécules d'hydracide, nous avons étudié l'action de la poudre de cuivre en présence de pyridine. Ce procédé conduit à une réaction de cyclisation qui constitue une méthode originale de synthèse des α -chloro naphtalènes :



Nous avons divisé l'exposé de notre travail en trois parties :

1^o Étude de la fixation radicalaire de l'acide bromhydrique sur quelques dérivés aryl allyliques.

2^o Étude de la fixation radicalaire du tétrachlorure de carbone sur quelques dérivés aryl allyliques et déshydrohalogénéation des produits obtenus.

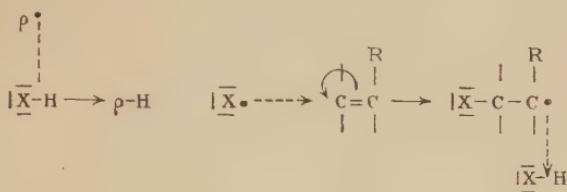
3^o Cyclisation des tétrachloro-1,1,1,3 aryl-4 butanes en dérivés α -chloronaphthaléniques.

CHAPITRE PREMIER

Addition de l'acide bromhydrique sur la double liaison de dérivés aryl allyliques.

La fixation de l'acide bromhydrique sec sur la double liaison de la chaîne allylique $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$ — en présence de peroxyde est une addition radicalique.

L'attaque par le réactif radicalaire $\text{Br}\cdot$ provenant de la fission homolytique de HBr est une réaction de Kharash⁽¹⁾ :



L'attaque du radical halogéné porte sur le carbone terminal dont la densité électronique est la plus forte.

Dans ce travail la fixation a été faite sans solvant ou dans le benzène (constante diélectrique, $\epsilon = 2,28$). Dans ces conditions la fission hétérolytique de HBr est négligeable et on n'observe pratiquement aucune action ionique de : $\text{Br}^{\delta-} \dots \text{H}^{\delta+}$ qui aurait conduit à une fixation selon la règle de Markovnikoff⁽⁶⁾.

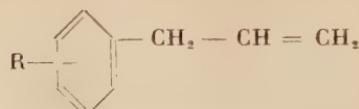
Les rendements sont très bons, les résinifications très faibles. La quantité de dérivé allylique récupéré augmente avec la masse moléculaire du produit, c'est-à-dire, probablement, avec l'énergie nécessaire pour fournir le radical organique.

Le peroxyde d'acétyle a été préféré au peroxyde de benzoyle pour cette fixation, non par besoin de radicaux porteurs d'une grande énergie, mais en raison des difficultés de distillation des composés saturés obtenus en présence d'acide benzoïque résiduaire.

Aucune addition n'a été obtenue en l'absence de peroxyde. La quantité de peroxyde employé est de 3 à 8 p. 100 du poids du carbure étudié. Dans ce cas, ces proportions ont donné les meilleurs résultats pour les quantités mises en réaction en laboratoire (1/4 à 1/2 mole).

^(*) Jacques DELOBELLE, Marcel FETIZON, Pierre BARANGER et Jeanine SCHALBIR, *Comptes Rendus*, 1957, 244, 2403.

La fixation de l'acide bromhydrique a été réalisée sur les dérivés aryl allyliques :

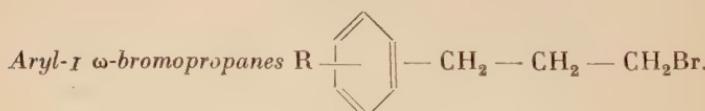


pour lesquels R = H, ortho méthyl, méta méthyl, para méthyl, para méthoxy, diméthoxy-2,3, acétate d'hydroxy-3 méthoxy-4.

On a obtenu les aryl-1 ω -bromopropanes correspondants dont le tableau I résume les caractéristiques observées.

Si l'on excepte le diméthoxy-3,4 ω -bromopropyl benzène et l'acétate d'hydroxy-3 méthoxy-4 ω -bromopropyl benzène, les bromures obtenus sont connus et ont été préparés à partir des alcools dihydro-cinnamiques.

TABLEAU I



R	Eb	n _D	d ₄ ²⁰	Rdt p. 100
H (7)	114°-115° sous 16 mm	1,5459 à 22°	1,3118	85
<i>o</i> -méthyl (8)	75°-76° » 0,35 »	1,5593	1,29	66
<i>m</i> -méthyl (9)	85°-86° » 1,1 »	1,5378	1,24	80
<i>p</i> -méthyl (10)	75°-78° » 0,7 »	1,5423	1,27	70
<i>p</i> -méthoxy (11)	85° » 0,08 »	1,5513	1,32	70
Diméthoxy-3,4.	108°-110° » 0,01 »	1,5703 à 15°		55
Acétate d'hydroxy-3 méthoxy-4	150° » 1,5 »		1,36	60

Dans les mêmes conditions l'hydroxy-3 méthoxy-4 allyl benzène ou eugénol fixe l'acide bromhydrique mais le phénol n'est pas isolable par distillation.

Les aryl-1 ω -bromopropanes donnent, dans l'éther, avec de bons rendements les organomagnésiens mixtes correspondants. Ceux-ci, versés sur la neige carbonique sèche, fournissent après hydrolyse les aryl butanoïques, produits connus, ce qui confirme la structure des dérivés bromés (tableau II).

(7) GRIGNARD, *Comptes Rendus*, 1904, **138**, 1049.

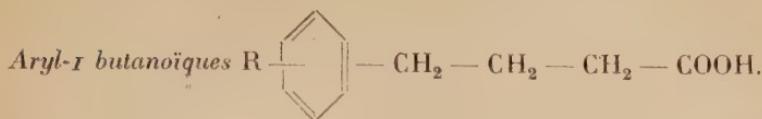
(8) HARVEY, HEILBRON et WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1930, 423.

(9) BOGERT, DAVIDSON et APFELBAUM, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 959.

(10) J. COLLINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **73**, 1038.

(11) VAN DER ZANDEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1938, **57**, 233.

TABLEAU II



R.	F (°C)	F (°C) de la littérature
H	50°	47°-48° (7) 50° (18)
<i>o</i> -méthyl	59°-60°	60° (8)
<i>m</i> -méthyl	37°5	35°-36° (18)
<i>p</i> -méthyl	58°-59°	60° (18) 58°-59° (18)
<i>p</i> -méthoxy	58°	59°-60° (14)

Ces acides recristallisent bien dans l'alcool dilué.

Le diméthoxy-3.4 ω -bromopropyl benzène donne aussi un dérivé magnésien dans le tétrahydrofurane à l'ébullition. Mais ce magnésien déméthyle et débromhydrate le produit initial. On obtient presque quantitativement un mélange d'eugénol, hydroxy-3 méthoxy-4 allyl-1 benzène et de chavibétol, méthoxy-3 hydroxy-4 allyl-1 benzène.

Le *p*-tolyl-4 butanoïque a été également préparé par l'intermédiaire du nitrile $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_3\text{CN}$. Cette méthode classique avait été employée par Heilbron et Wilkinson (4) pour obtenir l'*o*-tolyl-4 butanoïque à partir de l'aryl bromopropane correspondant.

La même méthode appliquée au diméthoxy-3.4 ω -bromopropyl benzène ne nous a pas permis d'isoler le nitrile pur correspondant et l'hydrolyse très lente conduit à des polyphénols.

Partie expérimentale.

PRODUITS UTILISÉS. — *Acide bromhydrique gazeux sec.* — Préparé par action du brome sur le phosphore rouge et séché sur bromure de calcium et gel de silice (17).

Peroxyde de benzoyle. — Le produit commercial est dissous dans la quantité minimum de chloroforme et précipité dans l'alcool méthylique.

(12) FIESER et DUNN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 572.

(13) BORSCHE, *Ber. chem. Ges.*, 1919, **52**, 2083.

(14) KROLLPFIFFER et SCHÄFER, *Ber. chem. Ges.*, 1923, **56**, 360.

(15) SKRAUP SCHWAMBERGER, *Ann. der Chem.*, 1928, **462**, 147.

(16) WILLGERODT HAMBRECHT, *J. prakt. Chem.*, 1910 [2], **81**, 80.

(17) PASCAL, *Traité de chimie minérale*, **1**, 608.

Peroxyde d'acétyle. — Préparé selon la méthode de Gambarjan (18). Dans un ballon de 250 cm³ entièrement entouré d'un mélange glace-sel, on verse 20 g d'anhydride acétique et 100 cm³ d'éther sec distillé. On agite fortement et on maintient cette agitation pendant toute la durée de la réaction.

Par un entonnoir latéral, on introduit en 1 minute 10 g de peroxyde de sodium pur, en poudre ou en fin granulé. On maintient le contact 10 minutes. On arrête la réaction en introduisant en 1 à 2 minutes 35 g de glace finement concassée. On laisse de nouveau 10 minutes, à ce moment, l'excès de peroxyde de sodium est à peu près détruit.

On décante et on lave deux fois à l'eau pour éliminer la soude formée. On sèche sur sulfate de sodium ou sur chlorure de calcium 12 heures. On isole le peroxyde d'acétyle en évaporant l'éther sous vide vers 0°. On dissout rapidement le peroxyde d'acétyle dans la quantité minimum d'éther sec pour le conserver avant son emploi.

Par précautions nous avions d'abord renoncé à obtenir le peroxyde d'acétyle à l'état sec et nous le dosions par libération d'iode de l'iодure de potassium en suspension alcoolique légèrement acidulée à l'acide acétique ; cette méthode donne bien la quantité de peroxyde obtenue mais ne renseigne pas sur sa pureté.

Nous avons observé que le peroxyde pur et apte à la création de radicaux libres cristallise toujours aisément par évaporation de l'éther : s'il n'en est pas ainsi il doit être rejeté.

I. Fixation de HBr sec gazeux sur l'allyl benzène et obtention de l' ω -bromopropyl benzène C₈H₅ — CH₂—CH₂—CH₂Br. — L'allyl benzène utilisé a été préparé en suivant la méthode de Tiffeneau (19) par action du bromure d'allyle fraîchement distillé, sur le magnésien du bromobenzène dans l'éther.

Eb 760 mm : 156°-157° ; d₄¹⁵ : 0,9012 ; n₄₅^D : 1,5143.

Sa saturation par l'acide bromhydrique s'effectue dans les conditions suivantes :

On met 59 g d'allyl benzène (0,5 mole) dans un récipient de faible diamètre mais suffisamment haut de façon à avoir une grande épaisseur de liquide. On refroidit par un mélange réfrigérant. L'acide bromhydrique arrive à la partie inférieure et est divisé en fines bulles par une pastille en verre fritté. On fait passer 1 mole environ de HBr (1,5 à 3 fois la quantité théoriquement nécessaire de HBr) en 3 heures environ : une partie de l'acide reste à l'état dissous dans le carbure.

(18) Ber. chem. Ges., 1909, 42, 4010.

(19) Comptes Rendus, 1904, 139, 482.

On ajoute en même temps et par petites fractions 4 g de peroxyde d'acétyle en solution éthérale (4 à 8 p. 100 du poids de carbure) ou 4 g de peroxyde de benzoyle en suspension dans le benzène.

La réaction est fortement exothermique.

On laisse revenir à la température ambiante ; on chasse la plus grande partie de l'acide bromhydrique dissous par un balayage à l'air pendant 1 heure ; on lave, on neutralise à la soude très diluée ; on extrait au benzène. On agite quelques minutes la phase organique avec une solution aqueuse à 10 p. 100 d'hydrosulfite de sodium pour détruire le peroxyde non décomposé. On lave de nouveau, on sèche sur chlorure de calcium.

A la distillation on récupère une très petite quantité d'allyl benzène, 1 à 2 g et sous pression réduite on distille 92 g d' ω -bromopropyl benzène. Rdt : 97 p. 100 du carbure utilisé.

Eb 16 mm : 114°-115° ; n_D^{21} : 1,5459 ; d_4^{21} : 1,3118.

Réfraction moléculaire ($C_9H_{11}Br$) : Calc. p. 100 : 48,046 (20). — Tr. : 48,019.

Constantes fournies par la littérature :

Eb 16 mm : 111° (21). Eb 14 mm : 115° (22).

OBTENTION DU PHÉNOL-4 BUTANOIQUE $C_6H_5(CH_2)_3COOH$. — Le magnésien de l' ω -bromopropyl benzène se fait aisément dans l'éther. On utilise 20 g de dérivés bromés (0,1 mole), 2,4 g de magnésium et 50 cm³ d'éther. On agite une demi-heure pour terminer la réaction.

On verse ensuite le magnésien sur un grand excès de neige carbonique sèche (50 g environ), concassée. On agite. On laisse revenir peu à peu au voisinage de la température ambiante.

On hydrolyse.

On extrait l'acide à la soude diluée à 10 p. 100, on lave à l'éther pour entraîner les carbures non transformés, on verse dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. L'acide précipite, 8 g environ. Rdt p. 100 : 50. F : 50° (recristallisé dans l'alcool dilué) (7).

II. Fixation de HBr, sec, gazeux, sur les allyl toluènes (ortho, méta, para) et obtention des ω -bromopropyl toluènes :



1° PRÉPARATION DES ALLYL TOLUÈNES :



On fait réagir le bromure d'allyl fraîchement distillé sur les magnésiens des bromotoluènes dans l'éther.

(20) D'après INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Bell, Londres, 1953, 121.

(21) CLUTTERBUCK et COHEN, *J. Chem. Soc.*, 1923, 423, 2509.

(22) LEUCHS et SANDERS, *Ber. chem. Ges.*, 1925, 58, 2201.

Les bromotoluènes ortho, méta, para sont obtenus à partir des toluidines commerciales⁽²³⁾ :

Orthoallyl toluène : Eb 750 mm : 181° ; $d_4^{24,5}$: 0,8970 ; n_D^{24} : 1,5171⁽²⁴⁾.

Métaallyl toluène : Eb 11 mm : 60° ; d_4^{20} : 0,8795 ; n_D^{20} : 1,5062⁽²⁵⁾.

Paraallyl toluène : Eb 750 mm : 180° ; $d_4^{26,2}$: 0,9043 ; n_D^{20} : 1,5082⁽²⁴⁾.

2^o SATURATION PAR HBr. — On utilise le même mode opératoire que ci-dessus :

Carbure mis en réaction : 70 g.

Acide bromhydrique : 1 mole à 1,5 mole.

Peroxyde d'acétyle : 5 à 6 g.

Carbure allylique récupéré après réaction : 5 à 8 g.

ω -bromopropyl toluènes obtenus : 80 à 90 g.

Rendement par rapport au carbure entré en réaction 70 à 80 p. 100.
Les constantes observées ont été résumées ci-dessus (tableau I).

Anal. ($C_{10}H_{18}Br$) : Calc. p. 100 : C, 56,3 ; H, 6,10. — Tr. (*o*-méthyl) : C, 56,2 ; H, 6,04 ; (*m*-méthyl) : C, 56,3 ; H, 6,10 ; (*p*-méthyl) : C, 56,2 ; H, 6,14.

3^o OBTENTION DES TOLYL-4 BUTANOÏQUES :



On emploie un mode opératoire identique à celui exposé pour le phényl-4 butanoïque. Les constantes physiques observées ont été résumées ci-dessus (tableau II).

Anal. ($C_{11}H_{14}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 74,13 ; H, 7,92. — Tr. (*o*-méthyl) : C, 74,37 ; H, 8,01 ; (*m*-méthyl) : C, 74,0 ; H, 7,80 ; (*p*-méthyl) : C, 74,3 ; H, 7,78.

III. Fixation de HBr gazeux, sec, sur le paraméthoxyallyl benzène (estragole) et obtention du paraméthoxy ω -bromopropyl benzène :



1^o PRÉPARATION DE L'ESTRAGOLE. — On fait réagir le bromure d'allyl fraîchement distillé sur le magnésien du *p*-méthoxy bromobenzène dans l'éther.

Le *p*-méthoxy bromobenzène ou parabromoanisole est obtenu par bromuration de l'anisole⁽²⁶⁾.

⁽²³⁾ *Org. Synth. Collective* I, 133-137.

⁽²⁴⁾ Charles D. HURD et Harry T. BOLLMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **56**, 447-449.

⁽²⁵⁾ R. Ja. LEWINA, *Chem. J. Ser. A. J. allg.-chem.*, 1937 [69], 7, 684-687.

⁽²⁶⁾ A. MICHAELIS et L. WEITZ, *Ber. chem. Ges.*, 1887, **20**, 49.

2^o SATURATION PAR HBr. — On utilise le même mode opératoire que ci-dessus.

Dérivé allylique mis en réaction : 70 g.

Acide bromhydrique : 1 mole à 1,5 mole.

Peroxyde d'acétyle : 5 à 6 g.

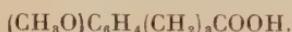
Dérivé allylique récupéré après réaction : 8 g.

Dérivé saturé obtenu : 75 g. Rdt p. 100 : 70.

Le méthoxy-4 ω -bromopropyl benzène est un liquide visqueux.

Anal. (C₁₀H₁₃OBr) : Calc. p. 100 : C, 52,5 ; H, 5,68 ; Br, 34,9. — Tr. : C, 53,0 ; H, 5,78 ; Br, 34,6.

3^o OBTENTION DU *p*-MÉTHOXY PHÉNYL-4 BUTANOÏQUE :



Même mode opératoire que pour le phényl-4 butanoïque.

Anal. (C₁₁H₁₄O₃) : Calc. p. 100 : C, 68,02 ; H, 7,27. — Tr. : C, 68,0 ; H, 7,32.

IV. Fixation de HBr gazeux, sec, sur le diméthoxy-1.2 allyl-4 benzène ou méthyle eugénol et obtention du diméthoxy-1.2 ω -bromopropyl-4 benzène :



1^o PRÉPARATION DU DIMÉTHOXY-1.2 ALLYL-4 BENZÈNE. — On méthyle par le sulfate diméthylique la fonction phénol de l'eugénol commercial ou hydroxy-4 méthoxy-3 allyl-1 benzène.

2^o SATURATION PAR HBr. — Le diméthoxy-1.2 allyl-4 benzène est dilué dans deux fois son poids de benzène pour diminuer la viscosité.

On fait passer un grand excès d'acide bromhydrique pour permettre la dissolution et la fixation.

En mettant en réaction 70 g de dérivé allylique, on en récupère 7 g après réaction et on obtient 56 g de diméthoxy-1.2 ω -bromopropyl-4 benzène (Rdt p. 100 : 55).

Eb 0,01 mm : 108°-110° ; n₄₇ : 1,5647.

Anal. (C₁₁H₁₅O₂Br) : Calc. p. 100 : C, 50,98 ; H, 5,79. — Tr. : C, 50,79 ; H, 5,73.

V. Fixation de HBr gazeux, sec sur l'acétate d'hydroxy-1 méthoxy-2 allyl-4 benzène ou acétate d'eugénol et obtention de l'acétate d'hydroxy-1 méthoxy-2 ω -bromopropyl-4 benzène :



1^o PRÉPARATION DE L'ACÉTATE D'HYDROXY-1 MÉTHOXY-2 ALLYL-4 BENZÈNE. — On chauffe à reflux 3 à 4 heures 0,1 mole d'eugénol com-

mercial, 0,2 mole d'anhydride acétique, 2 gouttes d'acide sulfurique concentré (27).

On reprend par l'eau avec précaution, on extrait à l'éther, on sèche. Une huile légèrement jaunâtre distille à 149°-150° sous 12 mm.

2^o SATURATION PAR HBr. — Même mode opératoire que ci-dessus.

L'acétate d'hydroxy-1 méthoxy-2 ω -bromopropyl-4 benzène distille vers 150° sous 1,5 mm (Rdt p. 100 : 59).

Anal. ($C_{12}H_{17}O_3Br$) : Calc. p. 100 : Br, 27,8. — Tr. : Br, 27,5.

VI. Préparation du *p-tolyl-4 butane nitrile* :



et hydrolyse en *p-tolyl-4 butanoïque*. — On chauffe en agitant le *p-tolyl-4* ω -bromo propane 30 heures à 84° avec un excès de cyanure de potassium en solution hydroalcoolique, on ajoute une trace d'iodure de potassium.

Après refroidissement on reprend par l'eau, on extrait au benzène, on sèche. Le nitrile distille péniblement sous pression réduite. C'est une huile visqueuse :

Eb 0,2 mm : 90° environ ; n_D^{20} : 1,5170.

Anal. ($C_{11}H_{13}N$) : Calc. p. 100 : C, 83 ; H, 8,19 ; N, 8,81. — Tr. : C, 82,87 ; H, 8,28 ; N, 8,80.

Le *p-tolyl-4* butane nitrile donne par action du chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc une amide secondaire cristallisée [$CH_3.C_6H_4.(CH_2)_3CO]_2NH$. F : 175°5-176° (alcool).

Anal. ($C_{22}H_{27}O_2N$) : Calc. p. 100 : C, 78,4 ; H, 8,02. — Tr. : C, 78 ; H, 7,99.

L'hydrolyse du *p-tolyl-4* butane nitrile a été obtenue par chauffage à 86° pendant 24 heures en présence d'un excès de soude hydroalcoolique à 10 p. 100.

Le *p-tolyl-4* butanoïque, F : 58°-59° est identique à celui obtenu par la méthode magnésienne.

(27) Karl von DÄNIKEN, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Paris, 1952.

CHAPITRE II

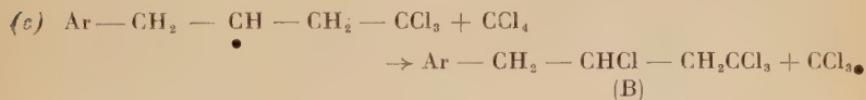
Addition du tétrachlorure de carbone sur la double liaison de dérivés aryl allyliques.

La fixation du tétrachlorure de carbone sur la double liaison de la chaîne allylique $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Ar}$ en présence de peroxyde d'acétyle est une addition radicalaire qui suit un mécanisme en chaîne.

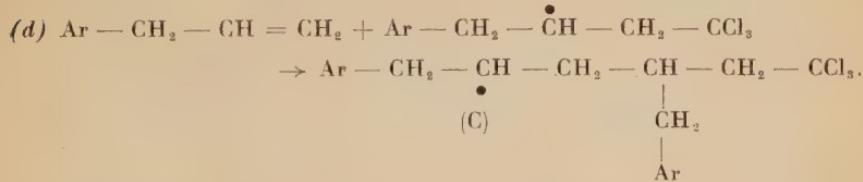
Le radical initiateur $\text{CH}_3\bullet$ clive une liaison C — Cl pour donner le radical libre initial $\text{CCl}_3\bullet$: l'énergie nécessaire 39,8 kg-cal par mole étant assez faible.



Le schéma (I) de la réaction normale de fixation est celui que nous avons déjà signalé dans l'introduction et qui a été proposé par Kharash⁽¹⁾. On obtient ainsi les tétrachloro-1.1.1.3 aryl-4 butanes (B) :



mais le radical libre secondaire (A) est toujours moins réactif qu'un radical primaire. Tous les radicaux (A) ne vont pas assurer une réaction (c). Un certain nombre réagit sur une mole d'oléfine selon la réaction (d) :



Le radical secondaire (C) réagissant sur une autre mole d'oléfine et ainsi de suite, on est conduit à des produits à masse moléculaire élevée contenant plusieurs moles d'oléfines pour un seul radical initial CCl_3 . Désactivés ces radicaux donnent des produits dits téloïmères.

Nous avons diminué les chances d'évolution de la réaction selon (d) en employant un grand excès de tétrachlorure de carbone 3 à 5 fois la quantité théorique par rapport au dérivé allytique.

Les télomères n'ont pu être isolés ni par distillation ni par chromatographie mais nous avons remarqué, après séparation des aryl butanes tétrachlorés recherchés, que les résines contenaient toujours beaucoup moins de chlore (calc. p. 100 : 20 à 30) que le produit correspond à la fixation de 1 mole sur 1 mole (calc. p. 100 : 50 environ).

Les radicaux libres secondaires du type (A) et (C) ayant une activité réduite, continuent péniblement la suite des réactions en chaîne, et ceci permet, semble-t-il, d'expliquer la nécessité de grandes quantités de peroxyde d'acétyle capables de relancer la fixation.

Nous avons obtenu des résultats assez satisfaisants en employant un poids de peroxyde égal à 10 p. 100 environ du poids d'oléfine. Certains auteurs (3) ont même dépassé ces proportions ; nous y avons renoncé pour notre part en raison des dangers du peroxyde d'acétyle.

Le peroxyde d'acétyle n'est en effet jamais complètement détruit pendant la durée de la réaction et une certaine quantité serait susceptible d'être retenue dans les édifices moléculaires complexes des polymères comme l'ont signalé deux auteurs (28) (29) à propos des polymères des carbures vinyliques. Nous avons également observé que, dans les conditions de nos expériences, le peroxyde d'acétyle devait provoquer une peroxydation partielle du *p*-méthoxy allyl benzène en donnant une faible quantité de peroxyde d'alcoyle :



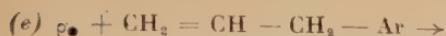
produit stable vers 100°-120° mais se décomposant avec explosion pendant la distillation s'il n'est pas préalablement détruit.

Nous avons donc à la fin de la réaction de fixation du tétrachlorure de carbone sur tous les allyl benzènes, laissé revenir à température ambiante puis agité fortement en présence d'une solution aqueuse réductrice d'hydrosulfite de sodium ; nous détruisons ainsi tout le peroxyde d'acétyle résiduaire non susceptible, à ce stade, d'être protégé par les molécules polymérisées. Après les réactions de fixation du tétrachlorure de carbone sur les éthers-oxydes aryl allyliques nous avons fait agir le même réducteur, mais à chaud (85° environ) et nous n'avons jamais, dans ces conditions, été gênés par les peroxydes dans la suite de notre travail.

Les chaînes allyliques peuvent, nous l'avons signalé dans l'introduction, réagir différemment à l'action des promoteurs radicalaires et conduire à des radicaux résonants :

(28) C. C. PRICE, *Réactions de doubles liaisons C — C*. Interscience New York, 1946, 76.

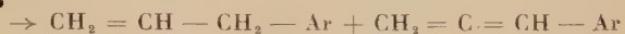
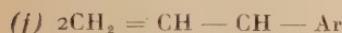
(29) W. KERN et H. HÄMMERER, *J. Prakt. Chem.*, 1942, 161, 81.



(D) et (E) stabilisés par résonance ont une énergie trop faible pour entrer dans un cycle de réaction avec le tétrachlorure de carbone.

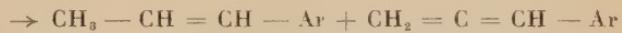
Si nous admettons que tous les radicaux ainsi formés doivent disparaître par couplage, par dismutation ou sous l'action des inhibiteurs nous obtenons les résultats suivants :

DISMUTATION DU RADICAL $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} - \text{Ar}$:



Ceci explique la récupération de dérivé aryl allylique après réaction, le dérivé allénique polymérisant en résines.

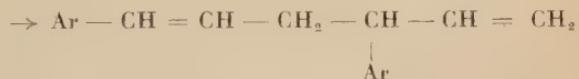
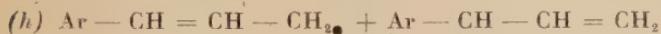
DISMUTATION DU RADICAL $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{Ar}$:



le carbure isoallylique obtenu est très polymérisable, nous n'en avons jamais isolé ; de faibles quantités doivent distiller cependant, entraînées par le carbure allylique, et le produit récupéré est un mélange qui se prête mal à de nouvelles fixations.

ACTION RÉDUCTRICE DE L'HYDROSULFITE DE SODIUM : les deux radicaux (D) et (E) donnent les dérivés allylique et isoallylique.

COUPLAGE DE 2 RADICAUX RÉSONANTS. — Nous sommes forcés d'admettre ce couplage pour expliquer la formation d'un produit secondaire obtenu toujours en faible quantité et isolé et caractérisé seulement dans le cas des dérivés aryl allyliques para substitués :



Ces dérivés de l'isodicynnamyl ont été signalés par H. P. Koch (30) dans une étude sur l'action du peroxyde d'acétyle sur l'allyl benzène.

Nous n'avons pu isoler, ni dérivé divynilique correspondant au cou-

plage de deux radicaux (D), ni dérivé du dicynnamyl correspondant au couplage de deux radicaux (E).

Les tétrachloro-1,1,1,3 aryl-4 butanes distillent aisément et pratiquement sans décomposition sous des vides de l'ordre de 0,01 mm.

Si on les distille sous quelques dixièmes de millimètre ils se décomposent partiellement avec perte d'acide chlorhydrique et résinification. Nous n'avons pas pu les séparer des résines par entraînement à la vapeur d'eau même surchauffée.

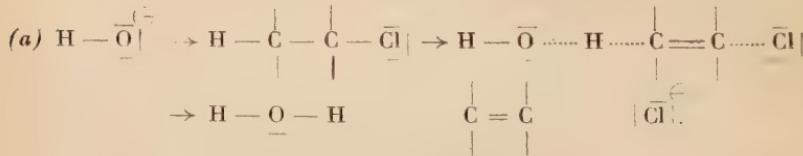
En aucun cas nous n'avons pu obtenir de résultats en employant les produits tétrachlorés bruts dans les réactions ultérieures.

II. Déhydrohalogénéation des tétrachloro-1.1.1.3 aryl-4 butanes. — L'élimination sous l'action d'une base de 1 mole ou de 2 moles d'acide chlorhydrique dans les tétrachlorobutanes conduit à la formation de dérivés éthyléniques ; l'élimination ayant lieu aux dépens de deux carbones voisins.

Nous avons employé les réactifs basiques suivants : carbonate de sodium sec sans solvant, carbonate de sodium en suspension alcoolique et glycolique, potasse et soude alcoolique 4N, méthylate et éthylate de sodium en solution alcoolique, pyridine sèche.

A) MÉCANISMES DE RÉACTION. — Les résultats que nous allons exposer invitent à envisager plusieurs mécanismes de réaction pouvant d'ailleurs intervenir simultanément.

1^o Le schéma généralement admis envisage l'attaque des dérivés halogénés par une base comme obéissant à une cinétique du deuxième ordre. L'arrachement d'un proton par la base déplace le doublet de liaison H – C et la séparation de l'halogène a lieu progressivement (*a*) :

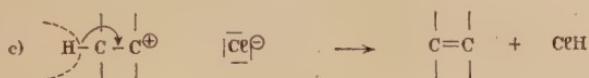


Il nous paraît intéressant de noter ici que la réactivité relative des hydrogènes susceptibles d'être arrachés sous forme de proton par la base est mal connue dans le cas des dérivés polyhalogénés.

2^e En raison de l'accumulation de quatre halogènes dans la molécule et en milieu réactionnel polaire, les aryl butanes tétrachlorés sont vraisemblablement susceptibles d'acquérir une polarité induite (*b*) pouvant modifier la mobilité des halogènes.

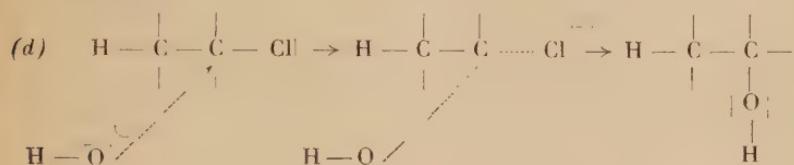


L'élimination commencerait par le départ spontané d'un anion $[\text{Cl}]^{\ominus}$ et le carbocation formé perdrait un proton en α pour se stabiliser par création d'une double liaison (*c*) :



La réaction dans ce cas est unimoléculaire. L'halogène le plus réactif n'est pas nécessairement le même que si l'on se réfère à la première interprétation.

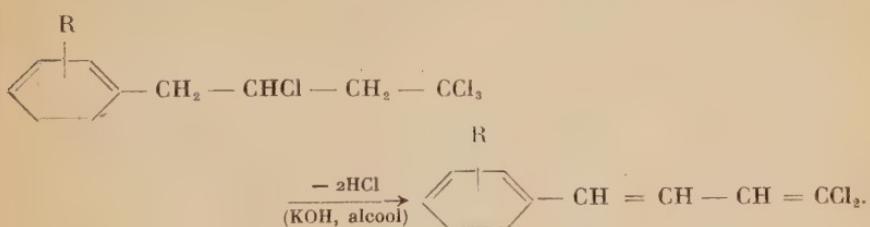
3^e Nous n'avons pas observé de substitutions d'hydroxyles aux halogènes (*d*) concurrençant l'élimination d'hydracide dans cette partie de notre travail :



Si elles ont lieu, elles sont transitoires, une déshydratation aux dépens des hydroxyles et des hydrogènes voisins reproduisant les carbures éthyléniques obtenus par déhydrohalogénéation directe.

Cette recherche de la mobilité relative des halogènes et des hydrogènes voisins intéresse un des halogènes lié au carbone trihalogéné et l'halogène lié au carbone secondaire. Aucune difficulté théorique n'intervient si on les élimine simultanément.

B) ÉLIMINATION DE DEUX MOLES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE : ACTION DE L'HYDROXYDE DE POTASSIUM EN SOLUTION ALCOOLIQUE 4N, PASSAGE AUX $\omega\text{-}\omega$ -DICHLORO ARYL BUTADIÈNES :



1^o La potasse, en quantité calculée pour enlever 2HCl sur un des produits tétrachlorés précédents, ou un grand excès de potasse, conduisent au même résultat : on retrouve, à la fin de la réaction, la potasse en excès s'il y a lieu.

L'action est rapide, la réaction fortement exothermique. Dans cer-

tains cas, après 12 heures de repos à 0° on voit les cristaux de dérivé éthylénique mêlés au chlorure de potassium pulvérulent, en suspension.

Après neutralisation et élimination d'une partie de l'alcool on peut extraire le diène dichloré à l'éther. La purification se fait, selon le cas, par recristallisation, par distillation, par chromatographie dans l'éther de pétrole sur alumine.

Les rendements sont toujours supérieurs à 50 p. 100 et peuvent atteindre 90 p. 100.

2^o Ces même diènes dichlorés sont obtenus, avec des rendements analogues par action de la soude en solution alcoolique 4N ; avec des rendements moins bons par action de l'éthylate ou du méthylate de sodium en solution dans l'alcool éthylique ou dans l'alcool méthylique.

La même réaction a encore lieu mais accompagnée d'une résinification importante par chauffage de 24 heures à l'ébullition avec un excès de pyridine sèche ou par action de la pyridine à l'autoclave à 200° en une demi-heure.

Tous les diènes dichlorés obtenus sont très solubles dans les solvants organiques.

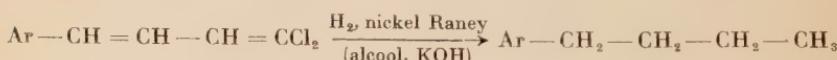
Leurs propriétés sont considérablement modifiées par rapport à celles des diènes conjugués non halogénés.

Ils ne décolorent pas le chloroforme bromé mais colorent cependant fortement en brun rouge le tétranitrométhane. Si l'on veut tenter de déterminer un indice d'iode (³¹) on est obligé de maintenir le contact avec les réactifs pendant 1 heure pour obtenir un résultat, par défaut, indiquant l'existence d'une seule double liaison susceptible de fixer les halogènes.

Indice I₂ (C₁₀H₈Cl₂) : Calc. p. 100 : 127 × 2. — Tr. : 125.

Nous n'avons réussi aucun essai de synthèse diénique : en particulier 3 heures de chauffage, avec agitation, à 100° en présence d'anhydride maléique sec, laissent les diènes inchangés ; il en est de même par action de l'anhydride maléique dans le xylène avec ébullition de 6 heures à 140°.

Nous avons réalisé aisément la réduction et l'hydrogénéation totale de la chaîne à pression normale et température ambiante :

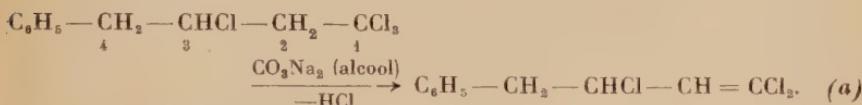


Le rendement est quantitatif.

(³¹) K. W. ROSENmund et W. KUNHEEN, Z. Unters. Nahr. Genussm., 1923, 46, 154.

L'ozonolyse de ces diènes et l'oxydation permanganique nous ont permis de déterminer quantitativement que la formation d'acide benzoïque ou benzoïque substitué; cependant par ozonolyse on obtient également une faible quantité d'acide oxalique.

C) ÉLIMINATION DE 1 MOLE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE : AUX DÉPENS DU CARBONE TRIHALOGÉNÉ ET DU CARBONE VOISIN : ACTION DU CARBONATE DE SODIUM :



Si l'on traite le phényl tétrachloro butane par une suspension de carbonate de sodium sec dans l'alcool à 95° à l'ébullition pendant une vingtaine d'heures, la quantité de carbonate de sodium pouvant largement dépasser la quantité théoriquement nécessaire pour retirer une molécule d'acide chlorhydrique par molécule de carbure tétrachloré, on peut obtenir, avec un rendement quantitatif un carbure trihalogéné. Nous lui attribuons la structure ci-dessus (*a*) en considérant :

1^o qu'il ne décolore pas le chloroforme bromé et colore très peu le tétranitrométhane :

2^e qu'il est insensible à l'oxydation chromique en milieu acétique et insensible, en solution dans le tétrachlorure de carbone à 0°, à l'oxydation par l'ozone;

3° que la réfraction moléculaire trouvée 58,753 comparée à la réfraction moléculaire calculée⁽²⁰⁾ 59,003 exclut la possibilité d'une double liaison sur le carbone 4, double liaison qui serait conjuguée avec celles du noyau et augmenterait beaucoup la R. M. calculée.

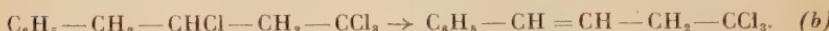
Nous avons obtenu un résultat identique en agitant et en chauffant le carbure tétrachloré 15 heures à 115° en présence d'un excès de carbonate de sodium sec, sans solvant.

Ce carbure trihalogéné est capable de réagir sur la potasse alcoolique 4N pour donner le diène dichloré déjà signalé. Mais la réaction est beaucoup plus lente que précédemment, on doit agiter le mélange plusieurs minutes avant d'observer une précipitation de chlorure de potassium ; la réaction est cependant exothermique mais trop lente pour entraîner l'ébullition de l'alcool.

Cette partie de notre travail a été réalisée uniquement sur le phényl butane tétrachloré. Plusieurs essais sur le (*p*-méthyl) phényl butane tétrachloré, qui cependant présente habituellement la même réactivité, n'ont pas permis d'isoler un carbure trichloré correspondant, pur : le carbonate de sodium en suspension alcoolique à l'ébullition, le carbonate de sodium sec à 115°, le carbonate de sodium en suspension alcoolique à l'ébullition.

que à 150° à l'autoclave ne donnent pas une élimination complète. Nous n'avons pas pu séparer à la distillation le carbure trihalogéné du carbure tétrahalogéné ; quant au carbonate de sodium en suspension dans le glycol à l'ébullition son action déhydrohalogénante est trop poussée et l'on obtient le diène dichloré déjà signalé.

D) ÉLIMINATION PRÉFÉRENTIELLE D'UNE MOLE D'HYDRACIDE AUX DÉPENS DU CARBONE SECONDAIRE ET DU CARBONE EN α DU NOYAU (?)



D'autres essais de déhydrohalogénéation des dérivés tétrachlorés nous ont conduit à des produits trihalogénés, mais toujours souillés, soit de dérivé tétrachloré, soit de dérivé dihalogéné et vraisemblablement même de ces deux impuretés simultanément.

Aussi aucune mesure physique, indice de réfraction et par suite R. M., spectre, n'est-elle susceptible de nous aider à affirmer le mode de déshydrohalogénéation.

1^o Après 4 heures de chauffage avec une quantité de pyridine calculée pour enlever une molécule d'hydracide sur le carbure tétrachloré, on peut obtenir par distillation sous 0,8 mm à 115° un produit semblant trihalogéné d'après son analyse :

Cale. p. 100 : Cl, 45,2. — Tr. : 45,2.

Mais son indice d'iode (³¹) assez nettement déficitaire : trouvé, 89,7 ; calculé pour (b), 107, incite à conclure à la structure (b) capable de fixer les halogènes ; mais le produit correspondant à cette structure serait impur. La présence d'impureté étant confirmée par des variations assez notables d'indice de réfraction pour des produits d'analyse identique.

2^o Tous les essais d'élimination d'une mole d'hydracide par la pyridine sèche en quantité calculée ou en excès, en tube scellé à des températures variant de 160° à 220° et pendant des temps variant de 10 à 30 minutes ont donné des résultats du même ordre et par conséquent jamais satisfaisants.

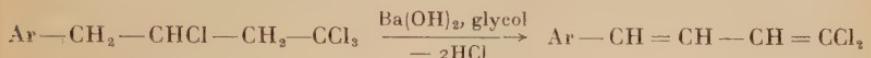
3^o Après une réaction dont nous parlerons plus loin, faisant intervenir à l'ébullition le cuivre en poudre et la pyridine sur le tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butane, nous avons pu isoler comme produit secondaire de la réaction un liquide distillant à 75° sous 0,1 mm dont l'analyse correspond à celle d'un carbure monoéthylénique trihalogéné et qui est susceptible de décolorer le chloroforme bromé.

III. Hydrolyse des carbures polyhalogénés. — A) HYDROLYSE DES TÉTRACHLORO-I.I.I.3 ARYL-4 BUTANES :



L'hydrolyse a été réalisée par la baryte hydratée $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en excès, en solution dans le glycol, en maintenant la température au voisinage de la température d'ébullition, 200° , pendant 4 heures.

En premier lieu la baryte glycolique produit vraisemblablement la même déshydrohalogénéation que la soude et la potasse alcoolique :

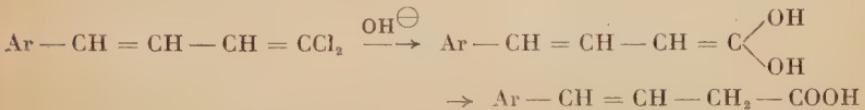


et c'est l'hydrolyse des aryl dichlorobutadiènes qui est en fait réalisée.

La substitution des groupes hydroxyles aux halogènes est lente et difficile, elle s'accompagne d'une assez notable résinification : les rendements obtenus ne dépassent pas 50 p. 100.

L'hydrolyse de ces dichlorures à structure vinylique ainsi réalisée en milieu alcalin conduit à envisager la formation d'un groupement

fonctionnel transitoire : $\text{C} \begin{cases} \text{OH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \end{cases}$, forme énolique des acides, immédiatement réarrangé en acide :



Ces acides ont été aisément obtenus dans le cas où le noyau benzénique Ar est non substitué ou para substitué (*p*-méthyl, *p*-méthoxy).

Même en employant des modes opératoires identiques il ne nous a pas été possible d'hydrolyser les dérivés ortho et méta substitués : l'action toujours lente de la baryte s'arrête après enlèvement d'une ou de deux moles d'hydracide en donnant des carbures très impurs.

B) HYDROLYSE DES DICHLORO-I.I ARYL-4 BUTADIÈNES-I.3. — L'hydrolyse, par la baryte glycolique, conduit bien aux mêmes acides que ceux obtenus précédemment.

Nous signalons que ces diènes se sont montrés insensibles à l'action de la potasse en solution alcoolique et en solution hydroalcoolique à l'autoclave à 180° .

Partie expérimentale.

I. Produits utilisés. — *Tétrachlorure de carbone.* — Le produit commercial est agité quelques minutes avec 10 p. 100 de potasse méthanolique N, lavé à l'eau, traité deux fois par l'acide sulfurique concentré, lavé à l'eau, lavé à l'eau carbonatée, lavé à l'eau, séché sur chlorure de calcium, distillé soigneusement, conservé sur chlorure de calcium pur en flacon brun.

Carbures et éthers phénoliques (voir chap. premier, Partie expérimentale). — Les dérivés allyliques récupérés ont avantage à être traités quelques minutes par du sodium en poudre avant d'être rectifiés. On élimine ainsi toutes traces d'acide chlorhydrique dissous provenant de décompositions partielles pendant les manipulations précédentes. Cela doit permettre également de provoquer la résinification des carbures isoallyliques mélangés.

Moyennant ces précautions on peut réemployer les produits récupérés.

Peroxyde d'acétyle (voir chap. premier). — Après l'avoir fait cristalliser par évaporation de l'éther on le dissout dans la quantité minimum de tétrachlorure de carbone et on le maintient à 0° en attendant son emploi; on l'utilise dans les 24 heures.

II. Appareil employé. — Un erlenmeyer à trois tubulures portant un réfrigérant terminé par un tube à chlorure de calcium, une gaine à thermomètre, une ampoule à brome de petite dimension.

Une agitation permanente est assurée par un agitateur magnétique.

Le fond de l'rlenmeyer est chauffé électriquement; nous avons ainsi espéré éviter les surchauffes locales et ne pas échauffer l'ampoule à brome par laquelle on introduit peu à peu le peroxyde d'acétyle en solution.

En reliant le réfrigérant à un tube manométrique contenant du mercure, nous avons pu faire les expériences sous des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique (15 cm de mercure environ). L'élévation de température du mélange réactionnel qu'on peut ainsi obtenir n'a pas amélioré les rendements des réactions.

III. Préparation des dérivés tétrachlorés. 10 — *TÉTRACHLORO-1.1.1.3 PHÉNYL-4 BUTANE* $C_6H_5 - CH_2 - CHCl - CH_2 - CCl_3$. — Dans l'appareil qui vient d'être décrit on verse 118 g (1 mole) d'allyl benzène et 350 cm³ (4 moles) de tétrachlorure de carbone, on agite et on chauffe la masse réactionnelle vers 82°; on maintient le chauffage pendant toute la durée de la réaction. On ajoute, par petites fractions, toutes les demi-heures, 12 g de peroxyde d'acétyle en solution dans le tétrachlorure de carbone. La réaction dure au moins 8 heures; si le contact est

plus court, 4 heures, on retrouve 75 p. 100 du carbure allylique n'ayant pas réagi ; s'il est beaucoup plus long, 20 heures, on augmente le pourcentage de carbure allylique entrant en réaction mais uniquement au profit des résines (On n'a jamais observé d'inconvénient à interrompre la fixation pendant la nuit par exemple. Dans ce cas on laisse refroidir lentement et on maintient l'agitation pendant l'interruption).

On chauffe encore 1 heure après l'addition de la dernière dose de peroxyde d'acétyle, on laisse ensuite revenir à la température ambiante et sans arrêter l'agitation on introduit 100 cm³ de solution d'hydro-sulfite à 10 p. 100 ; on maintient le contact 1/2 heure.

On peut alors décanter, laver à l'eau et sécher 12 heures sur chlorure de calcium.

On élimine l'excès de tétrachlorure de carbone sous pression réduite (40 mm) et l'allyl benzène n'ayant pas réagi, sous vide de quelques millimètres, pour éviter toute décomposition du carbure halogéné. On récupère ainsi 60 g d'allyl benzène. On laisse revenir à température ambiante avant de changer de ballon de distillation.

On distille sous 0,7 mm à 990-1010, 66 g de tétrachloro-I.I.I.3 phényl-4 butane.

Il reste dans le ballon 31 g de résines visqueuses.

Rdt p. 100 : par rapport à tout le carbure mis en réaction 24 ; par rapport au carbure entré en réaction 50.

Anal. (C₁₀H₁₀Cl₄) : Calc. p. 100 : C, 44,1 ; H, 3,67 ; Cl, 52,2. — Tr. : C, 44,4 ; H, 3,67 ; Cl, 51,8.

Cryoscopie dans le camphre⁽³²⁾ : masse moléculaire : Tr. : 271. — Calc. : 272 ; n_D^{48} : 1,5483.

On augmente un peu le rendement en distillant sous des vides plus poussés (quelques centièmes de millimètre), le produit est moins pur mais on évite les décompositions avec libération de HCl et une partie des résinifications.

2^o TÉTRACHLORO-I.I.I.3 (*o*-MÉTHYL) PHÉNYL-4 BUTANE :



Même mode opératoire :

Méthyl-2 allyl-1 benzène : 20 g.

CCl₄ : 116 g.

Peroxyde d'acétyle : 2 g environ.

On récupère 8 g de carbure allylique initial.

On distille 22 g de carbure tétrachloré. Eb : 119°-120° sous 0,03 mm environ ; il reste 3 g de résines.

⁽³²⁾ K. RAST, *Ber. chem. Ges.*, 1922, **55**, 1051, 3727.

Rendement par rapport au carbure ayant réagi : 80 p. 100 (ce résultat est resté exceptionnel).

Anal. ($C_{11}H_{12}Cl_4$) : Calc. p. 100 : C, 46,2 ; H, 4,2 ; Cl, 49,5. — Tr. : C, 46,9 ; H, 4,24 ; Cl, 49,5.

3^o TÉTRACHLORO-I.I.I.3 (*m*-MÉTHYL) PHÉNYL-4 BUTANE :



Même mode opératoire :

Méthyl-3 allyl-1 benzène : 66 g (0,5 mole).

CCl₄ : 308 g (2 moles).

Peroxyde d'acétyle : 7 g environ.

On récupère 31 g de carbure allylique initial.

On distille 39 g de carbure tétrachloré. Eb : 111⁰-113⁰ sous 0,02 mm environ ; il reste 21 g de résines.

Rendement par rapport au carbure ayant réagi : 52 p. 100.

Anal. ($C_{11}H_{12}Cl_4$) : Calc. p. 100 : C, 46,2 ; H, 4,2 ; Cl, 49,5. — Tr. : C, 46,70 ; H, 4,28 ; Cl, 48,9.

4^o TÉTRACHLORO-I.I.I.3 (*p*-MÉTHYL) PHÉNYL-4 BUTANE :



Même mode opératoire :

Méthyl-4 allyl-1 benzène : 66 g (0,5 mole).

CCl₄ : 308 g (2 moles).

Peroxyde d'acétyle : 7 g environ.

On récupère 30 g de carbure allylique initial.

On distille 37 g de carbure tétrachloré. Eb : 105⁰-106⁰ sous 0,01 mm environ ; il reste 24 g de résine.

Rendement par rapport au carbure ayant réagi : 48 p. 100.

Anal. ($C_{11}H_{12}Cl_4$) : Calc. p. 100 : C, 46,2 ; H, 4,2 ; Cl, 49,5. — Tr. : C, 48 ; H, 4,3 ; Cl, 48,2.

5^o TÉTRACHLORO-I.I.I.3 (*p*-MÉTHOXY) PHÉNYL-4 BUTANE :



Même mode opératoire :

Méthoxy-4 allyl-1 benzène : 74 g (0,5 mole).

CCl₄ : 308 g (2 moles).

Peroxyde d'acétyle : 7 à 8 g.

La fixation est faite en 12 heures environ, on chauffe encore une heure, en agitant après avoir mis la dernière dose de peroxyde ; on ajoute 100 cm³ de solution d'hydrosulfite de sodium à 10 p. 100 et on maintient

à l'ébullition, en agitant fortement 10 minutes : on termine comme précédemment.

On récupère 32 g d'éther-oxyde allylique initial.

On distille 46 g de dérivé tétrachloré. Eb : 103°-106° sous 0,005 mm environ ; il reste 20 g de résines. En fin de distillation on ne peut éviter une décomposition partielle avec élimination d'acide chlorhydrique.

Rendement par rapport au produit entré en réaction : 60 p. 100.

Anal. ($C_{11}H_{12}OCl_4$) : Calc. p. 100 : C, 43,75 ; H, 4,01 ; Cl, 47. — Tr. : C, 44,2 ; H, 3,9 ; Cl, 46,8.

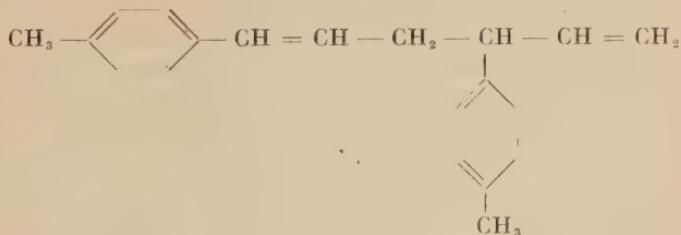
6^o DIMÉTHOXY-3.4 (TÉTRACHLORO-1_{4.4.4.2} BUTYL)-1 BENZÈNE :



Obtenu à partir du diméthoxy-3-4 allyl-1 benzène, ce dérivé tétrachloré n'a pas pu être isolé pur, nous pourrons cependant signaler un de ses dérivés cristallisables.

IV. Produits secondaires formés par duplication du p-méthyl allyl benzène et du p-méthoxy allyl benzène au cours de la fixation du tétrachlorure de carbone sur ces produits, à chaud, en présence de peroxyde d'acétyle. — Pour isoler ces produits, le mélange résultant de l'action de CCl_4 a été traité de la façon suivante : après élimination totale sous quelques millimètres de mercure des dérivés allyliques n'ayant pas réagi, on laisse revenir à température ambiante avant de distiller sous vide poussé les dérivés tétrachlorés. Au refroidissement apparaissent dans la masse visqueuse des feuillets blancs qu'on sépare par filtration sous vide. On retrouve encore ces mêmes feuillets dans les résines refroidies après distillation des dérivés tétrachlorés. Le rendement est de l'ordre de 2 p. 100.

1^o LE *bis-p-TOLYL-1-4 HEXADIÈNE-1-5*, HOMOLOGUE DE L'*ISODICIN-NAMYLE* :



provient du *p*-méthyl allyl benzène. F : 139°5 (alcool).

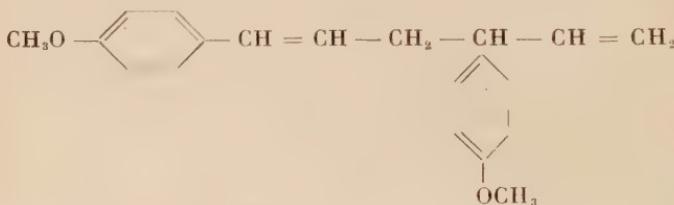
Anal. ($C_{20}H_{22}$) : Calc. p. 100 : C, 91,7 ; H, 8,4. — Tr. : C, 91,35 ; H, 8,51.

Sa structure a été déterminée par ozonolyse à 0° dans le chloroforme.

On hydrolyse l'ozonide sur de la glace, on laisse revenir à température ambiante, on sépare la phase aqueuse de la phase chloroformique.

On trouve, dans la phase aqueuse, de l'acide formique et de l'aldéhyde formique caractérisé par le dimédon F : 189° (33). Par évaporation de la phase chloroformique on obtient un produit solide à caractère acide ; on sépare aisément par différence de solubilité dans l'éther les deux acides qui le constituent : le *p*-méthyl benzoïque, F : 178° et le *p*-tolyl-2 butanedioïque-1-4 ou acide *p*-tolyl succinique, F : 192° (34), ce qui justifie la formule proposée ci-dessus.

2^o LE *bis-(p*-MÉTHOXY PHÉNYL)-1.4 HEXADIÈNE-1.5 ÉGALEMENT HOMOLOGUE DE L'ISODICINNAMYLE :



provient du *p*-méthoxy allyl benzène, F : 160° (alcool).

Anal. (C₂₀H₂₂O₂) : Calc. p. 100 : C, 81,55 ; H, 7,54. — Tr. : C, 81,33 ; H, 7,60.

Cet éther-oxyde est bien diéthylénique comme le montre l'indice d'iode (31).

I₂ p. 100 : Calc. : 172,7. — Tr. : 168.

On l'hydrogène aisément à froid, sous pression normale, par l'hydrogène, dans l'alcool en présence de nickel de Raney. Le rendement en dérivé saturé, correspondant à la fixation de 2 moles d'hydrogène par mole de produit, est quantitatif. F : 71° (alcool).

Anal. (C₂₀H₂₆O₂) : Calc. p. 100 : C, 80,60 ; H, 8,79. — Tr. : C, 80,63 ; H, 8,72.

L'ozonolyse menée comme précédemment a permis d'isoler de l'acide formique, de l'aldéhyde formique, de l'acide méthoxy-4 benzoïque ou *p*-anisique, F : 184° (point de fusion, mélangé avec un échantillon d'acide anisique pur, du commerce 184°) et le (*p*-méthoxy) phényl-2 butane dioïque-1.4 (34), F : 188°5 ce qui justifie la formule proposée ci-dessus.

(33) VORLÄNDER, Z. anal. Chem., 1929, 77, 241.

(34) CHRĄSZCZEWSKA, Roczniki Chemii, 1925, 5, 33-76.

V. Elimination de deux moles d'hydronium sur les dérivés tétrachlorés.
 — 1^o LE TÉTRACHLORO-I.I.I.3 PHÉNYL-4 BUTANE FOURNIT LE DICHLORO-I.I PHÉNYL-4 BUTADIÈNE-I.3 :



On dissout en agitant fortement 22,4 g de potasse (0,4 mole) dans 100 cm³ d'alcool à 95°. On laisse refroidir à la température ambiante ; on ajoute alors 27 g de carbure tétrachloré (0,1 mole), on agite pour mélanger. La réaction débute seule et très rapidement, du chlorure de potassium précipite, la solution jaunit, l'alcool entre en ébullition, on laisse refroidir lentement et on maintient ensuite à 0° pendant 12 heures. Le meilleur mode opératoire consiste alors à ne pas chercher à séparer les cristaux de butadiène que l'on voit dans le mélange, mais à reprendre par l'eau (300 cm³), à chasser l'alcool par distillation sous vide, en chauffant très peu le mélange.

On extrait ensuite la phase organique à l'éther, on sèche sur chlorure de calcium. Par évaporation de l'éther le dichloro-I.I phényle-4 butadiène-I.3 cristallise.

On le purifie par plusieurs recristallisations dans l'acide acétique. F : 41°.

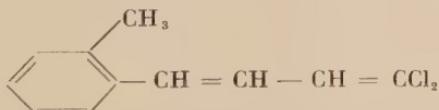
Le rendement est de 50 p. 100 ; on peut l'élever aisément à 80 et 90 p. 100 en reprenant la partie organique non cristallisée et en la distillant sous un vide de 0,02 mm environ ou encore en la faisant passer sur une colonne d'alumine (éluant : éther de pétrole).

Ce diène est très soluble dans tous les solvants organiques essayés et insoluble dans l'eau.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le camphre⁽³¹⁾ : Calc. p. 100 : 199. — Tr. : 202.

Anal. (C₁₀H₈Cl₂) : Calc. p. 100 : C, 35,7 ; H, 4,02 ; Cl, 60,3. — Tr. : C, 36,1 ; H, 4,3 ; Cl, 60,6.

2^o LE TÉTRACHLORO-I.I.I.3 *o*-TOLYL-4 BUTANE FOURNIT LE DICHLORO-I.I. *o*-TOLYL BUTADIÈNE-I.3 :

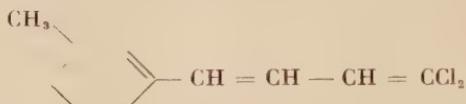


Le mode opératoire est le même que précédemment ; la réaction débute un peu plus lentement, le substituant méthyl diminuant la solubilité du carbure saturé dans l'alcool. On accélère la réaction en agitant un peu le mélange.

Ce diène est un liquide visqueux. On le distille à 70° sous 0,01 mm ou à 152° sous 15 mm. Rdt p. 100 : 75.

Anal. (C₁₁H₁₀Cl₂) : Calc. p. 100 : C, 61,97 ; H, 4,69 ; Cl, 33,35. — Tr. : C, 61,1 ; H, 4,87 ; Cl, 32,2.

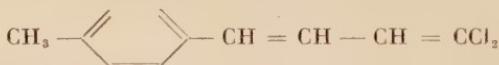
3° LE TÉTRACHLORO-I.I.I.3 *m*-TOLYL-4 BUTANE FOURNIT LE DICHLOORO-I.I *m*-TOLYL-4 BUTADIÈNE-I.3 :



Ce diène est également liquide. On le distille à 75° sous 0,01 mm environ. Rdt p. 100 : 90.

Anal. (C₁₁H₁₀Cl₂) : Calc. p. 100 : C, 61,97 ; H, 4,69 ; Cl, 33,35. — Tr. : C, 61,80 ; H, 4,90 ; Cl, 33,5.

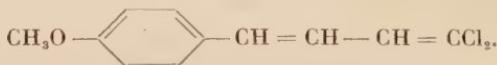
4° LE TÉTRACHLORO-I.I.I.3 *p*-TOLYL-4 BUTANE FOURNIT LE DICHLOORO-I.I *p*-TOLYL-4 BUTADIÈNE-I.3 :



Ce diène est un solide en feuillets blanches. F : 72°-73° (acide acétique). Rdt p. 100 : 75.

Anal. (C₁₁H₁₀Cl₂) : Calc. p. 100 : C, 61,97 ; H, 4,69 ; Cl, 33,35. — Tr. : C, 62,10 ; H, 5,03 ; Cl, 33,3.

5° LE TÉTRACHLORO-I.I.I.3 (*p*-MÉTHOXY PHÉNYL)-4 BUTANE FOURNIT LE DICHLOORO-I.I (*p*-MÉTHOXY PHÉNYL)-4 BUTADIÈNE-I.3 :



Le mode opératoire reste le même que précédemment ; il est nécessaire de chauffer légèrement, à 50°, en agitant pour débuter la réaction, l'éther tétrachloré étant presque insoluble à froid dans l'alcool.

Le diène est un solide en paillettes blanches. F : 69°-70° (acide acétique). Rdt p. 100 : 50 à 60.

Anal. (C₁₁H₁₀OCl₂) : Calc. p. 100 : C, 57,69 ; H, 4,40 ; Cl, 31,0. — Tr. : C, 57,78 ; H, 4,41 ; Cl, 30,8.

Hydrogénéation et réduction par hydrogénéation catalytique. — On dissout 1,2 g (0,05 mole) de dichloro-I.I *p*-méthoxy phényl-4 butadiène-I.3 dans 100 cm³ d'alcool contenant 5,6 g de potasse (0,1 mole), on ajoute 1 g de nickel de Raney lavé à l'alcool. On agite 2 heures en présence

d'hydrogène, à la pression atmosphérique, on observe la fin de la réaction par arrêt d'absorption de l'hydrogène. On filtre pour éliminer le nickel, on reprend par l'eau et on extrait à l'éther. Par évaporation de l'éther on obtient le *p*-méthoxy phényl butane :

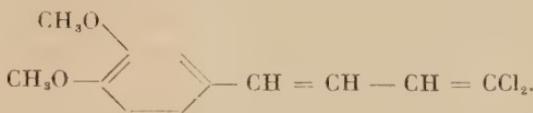


Le rendement est quantitatif. Le produit, huileux, n'a pas nécessité de purification :

n_D^{15} littérature (35) : 1,5027 ; n_D^{17} trouvé : 1,5030.

Anal. ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$) : Calc. p. 100 : C, 80,55 ; H, 9,83. — Tr. : C, 80,4 ; H, 9,9.

6° LE DIMÉTHOXY-3.4 (TÉTRACHLORO-1_{4.4.4.2} BUTYL)-1 BENZÈNE FOURNIT LE DIMÉTHOXY-3.4 (DICHLORO-1_{4.4} BUTADIÈNE-1₃ YLE)-1 BENZÈNE :



Ce diène cristallise péniblement en aiguilles blanches cotonneuses au bout de plusieurs semaines et seulement après avoir été purifié par distillation. F : 61°5-62° (éther-éther de pétrole). Rdt p. 100 : 50.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$) : Calc. p. 100 : C, 55,64 ; H, 4,67 ; Cl, 27,4. — Tr. : C, 55,68 ; H, 4,65 ; Cl, 27,3.

VI. Elimination de 1 mole d'hydracide sur les dérivés tétrachlorés.

— 1° OBTENTION DU TRICHLORO-1.1.1.3 PHÉNYL-4 BUTÈNE-1 :



On met en suspension 10 g (0,1 mole) de carbonate de sodium sec dans 100 cm³ d'alcool à 95°.

On ajoute 40 g de tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butane (0,15 mole), on agite constamment et on maintient au voisinage de l'ébullition pendant 24 heures.

Après refroidissement on élimine l'excès de carbonate de sodium et le chlorure de sodium par filtration sous vide, on chasse sous pression réduite la moitié de l'alcool environ, on reprend par l'eau et on extrait à l'éther le produit organique, on sèche sur sulfate de sodium.

Après élimination de l'éther on distille sous pression très réduite

(35) KLAGES, Ber. chem. Ges., 1904, 37, 4000.

(0,01 mm) vers 70° un liquide visqueux incolore. Il n'y a pratiquement pas de décomposition et le rendement est presque quantitatif.

Anal. ($C_{10}H_8Cl_3$) : Calc. p. 100 : C, 51,0 ; H, 3,85. — Tr. : C, 51,40 ; H, 4,32.

$d_{22,5}^{22,5}$: 1,2686 ; $n_D^{22,5}$: 1,5457.

R. M. calc. : 59,003. — Tr. : 58,753 (16) pour le carbure :



ne présentant pas de système de double liaison conjuguée avec le noyau benzénique.

2^o OBTENTION DU TRICHLORO-1.1.1. PHÉNYL-4 BUTÈNE-3 (?) :



On mélange 13,5 g (0,05 mole) de tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butane et 4 g (0,05 mole) de pyridine. On agite et on chauffe à 140° pendant 4 heures.

On laisse refroidir à température ambiante ; on reprend par l'eau acidulée ; on extrait à l'éther.

On sèche la phase éthérée sur sulfate de sodium et après élimination de l'éther on distille sous pression réduite, 0,8 mm environ, le carbure trichloré à 115°.

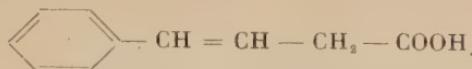
Anal. ($C_{10}H_9Cl_3$) : Calc. p. 100 : C, 51,0 ; H, 3,85 ; Cl, 45,2. — Tr. : C, 49,92 ; H, 3,75 ; Cl, 45,2.

VII. Hydrolyse des tétrachloro-1.1.1.3 aryl-4 butanes ; passage aux aryl-4 butène-3 oïque. — Mode opératoire.

La baryte hydratée commerciale $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ est souvent carbonatée ; on a utilisé l'oxyde de baryum BaO dissous dans du glycol distillé additionné d'eau en quantité calculée pour transformer l'oxyde de baryum en baryte à $8H_2O$.

A 160 cm³ de glycol, on ajoute 8,1 cm³ d'eau (0,05 mole × 9) et 7,6 g d'oxyde de baryum (0,05 mole) ; on fait bouillir à reflux quelques heures, la baryte se dissout lentement, on laisse refroidir, on ajoute 5,2 g de dérivé tétrachloré ou 6,5 g de diène dichloré à hydrolyser, on porte 4 heures à l'ébullition, ou bien on maintient 5 heures à 150°.

Après refroidissement on filtre le précipité de chlorure de baryum sur verre fritté. On chasse sous pression réduite environ 75 p. 100 du glycol, on reprend par 200 cm³ d'eau, on acidule à l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à virage du rouge Congo. On extrait 2 fois, par 100 cm³ d'éther, l'acide organique passe dans la phase éthérée. On reprend par 50 cm³ de soude à 10 p. 100 et on précipite environ 3 g d'acide en versant la solution de son sel de sodium dans l'acide chlorhydrique peu étendu. Rdt p. 100 : 50.

1^o PHÉNYL-4 BUTÈNE-3 OÏQUE (³⁶) :

On l'obtient par le mode opératoire précédent à partir du tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butane ou du dichloro-1.1 phényl-4 butadiène-1.3. F : 86°5-87° (alcool méthylique).

Indice d'iode (³¹) : Calc. p. 100 : 157,7. — Tr. : 156,8.

Anal. (C₁₀H₁₀O₂) : Calc. p. 100 : C, 74,1 ; H, 6,1. — Tr. : C, 74,3 ; H, 5,84.

2^o P-TOLYL-1 BUTÈNE-3 OÏQUE :

On l'obtient par le même mode opératoire à partir du tétrachloro-1.1.1.3 *p*-tolyl-4 butane ou du dichloro-1.1 *p*-tolyl-4 butadiène-1.3. F : 110° (éther-éther de pétrole).

Anal. (C₁₁H₁₂O₂) : Calc. p. 100 : C, 75,00 ; H, 6,81. — Tr. : C, 74,2 ; H, 6,80.

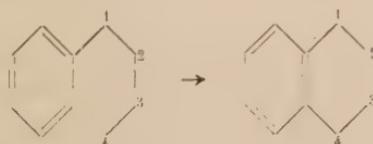
3^o (P-MÉTHOXY PHÉNYL)-4 BUTÈNE-3 OÏQUE (³⁷) :

On l'obtient par le même mode opératoire à partir du tétrachloro-1.1.1.3 (*p*-méthoxy phényl)-4 butane ou du dichloro-1.1 (*p*-méthoxy phényl)-4 butadiène-1.3. F : 104°5-105° (alcool).

Anal. (C₁₁H₁₂O₃) : Calc. p. 100 : C, 68,81 ; H, 6,3. — Tr. : C, 68,25 ; H, 6,7.

CHAPITRE III

Les aryl butanes sont théoriquement susceptibles, par création d'une liaison intramoléculaire C — C, de conduire à des composés entièrement cycliques, dérivant du naphtalène :



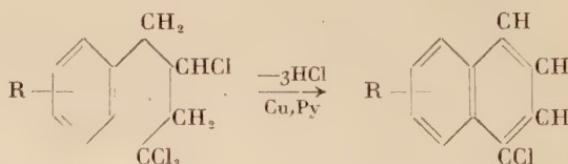
(³⁶) FITTIG et JAYNE, *Ann. der Chem.*, 1883, **216**, 98-100.

(³⁷) FITTIG et POLITIS, *Ann. der Chem.*, 1889, **255**, 294.

Nous citerons les travaux déjà anciens de Erlenmeyer jun., Kunlin et Matter⁽³⁸⁾ dans lesquels le carbone 4 est un carbonyle, et surtout le travail plus récent de S. A. Faseeh⁽³⁹⁾ qui cyclise le chloro-1 phényl-4 butadiène-1,3 en naphtalène en présence de chlorure stanneux.

Nous avions dans ce travail des aryl butanes tétrachlorés et des aryl butadiènes dichlorés. Nous n'avons pas obtenu de dérivés naphtaléniques en tentant d'adapter la méthode de Faseeh à ces produits.

Par contre, nous référant aux recherches de L. V. Johnson, F. Smith, M. Stacey et J. C. Tatlow⁽⁴⁰⁾ qui utilisent la poudre de cuivre et la pyridine, nous comptions observer en même temps que la déshydrohalogénéation des aryl butanes tétrachlorés, leur déshalogénéation s'accompagnant de dimérisation. Nous n'avons pas isolé de dimère déshalogéné de nos produits; mais la perte de trois moles d'acide chlorhydrique par mole d'aryl butane tétrachloré s'accompagne d'une cyclisation et conduit à un dérivé α -chloronaphtalénique :

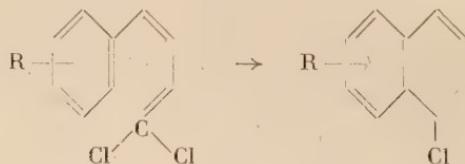


Nous avons, dans le chapitre précédent, signalé l'action pénible, incomplète et douteuse de la pyridine sur les tétrachloroaryl butanes



en présence de poudre de cuivre on observe une réaction beaucoup plus rapide.

Il est donc normal de supposer qu'en premier lieu la poudre de cuivre active l'élimination des deux atomes de chlore les plus mobiles sur C₁ et C₃; et nous étions alors amenée à rechercher dans quelles conditions nous pourrions cycliser les aryl butadiènes dichlorés :



Cette cyclisation ne se réalise pas par action de la poudre de cuivre dans la pyridine; mais on peut l'obtenir par action du chlorure cuivreux dans la pyridine.

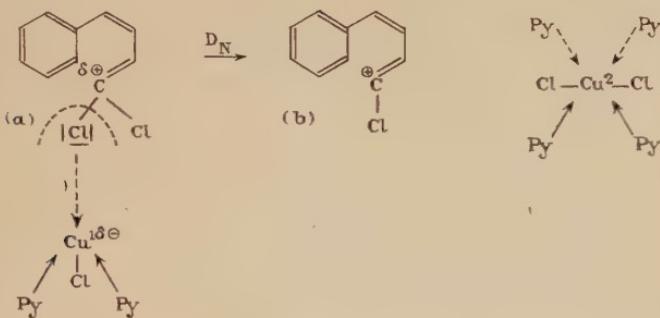
⁽³⁸⁾ Ber. chem. Ges., 1902, **35**, 384; Ann. der Chem., 1904, **337**, 274.

⁽³⁹⁾ J. Chem. Soc., 1953, 3708.

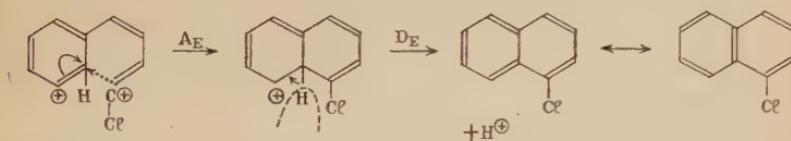
⁽⁴⁰⁾ J. Chem. Soc., 1952, 4710.

Avec la pyridine, le chlorure cuivreux forme des complexes à 2 ou 4 moles de pyridines coordinées sur l'ion Cu_l .

$[\text{Cu}_\text{l}, \text{Py}_2]^+ \text{Cl}^-$ se comportant comme acide de Lewis serait susceptible de provoquer, par l'intermédiaire de complexes, le départ nucléofuge d'un halogène sur le butadiène (*a*) en libérant un carbocation actif (*b*) :



L'intervention d'une telle forme cationique a déjà permis d'expliquer de nombreuses cyclisations, et dans notre étude la fermeture du cycle s'apparente aisément aux réactions de cyclisation dont le mécanisme est connu :



A_E = attaque électrophile du noyau par le carbocation.

D_E = départ électrofuge d'un proton avec stabilisation de la molécule.

Le (métaméthyl) phényl-4 dichloro-1,1 butadiène-1,3, dans lequel le substituant Me accroît la mobilité de l'hydrogène éliminé à l'état de proton à la fin de la cyclisation, donne toujours aisément et avec de bons rendements, le méthyl chloro naphtalène dans ces conditions.

Avec les autres butadiènes, la cyclisation par le chlorure cuivreux et la pyridine est parfois pénible et les résultats sont difficilement reproductibles. Nous pensons qu'en règle générale le groupement

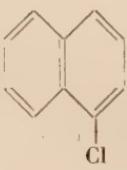
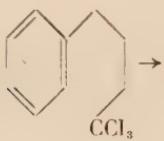
$\text{Cl} \parallel \text{C} \parallel \text{Cl}$ a peu d'aptitude à la formation d'un carbocation. Celui-ci ne se formerait qu'en présence de chlorure cuivreux suffisamment actif; il n'entrait pas dans le cadre de notre étude de rechercher les activités des complexes di et tétracoordinées selon leur dilution dans la pyridine et la température, et selon les méthodes employées pour les préparer.

Le chlorure cuivreux dans la pyridine s'est, par contre, toujours montré apte à provoquer la cyclisation en dérivés α chloro naphta-

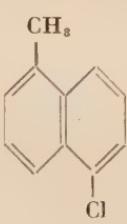
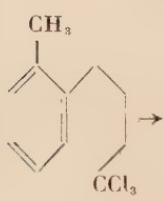
léniques des aryl butanes tétrachlorés. Il suffit d'employer la quantité de chlorure cuivreux théoriquement nécessaire pour éliminer trois halogènes du carbure, le chlorure cuivreux passant à l'état de chlorure cuivrique. Le complexe chlorure cuivreux-pyridine est dilué dans suffisamment de pyridine pour être en solution à température ambiante. L'inconvénient grave de ce mode opératoire réside dans les grosses quantités de réactif à mettre en œuvre par rapport à la quantité de dérivé chloronaphthalénique finalement obtenu. Cette disproportion provoque des résinifications notables. Aussi avons-nous généralement effectué la synthèse des dérivés α chloronaphthaléniques à partir des dérivés tétrachlorés par la poudre de cuivre dans la pyridine. En règle générale, toutes les cyclisations ont été obtenues à ébullition dans la pyridine à pression normale pendant 10 à 20 minutes.

Cependant nous signalerons pour certaines un meilleur rendement en opérant à l'autoclave à 150°-175° pendant 5 à 10 minutes. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 40 à 60 p. 100.

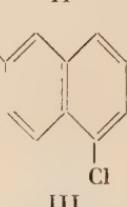
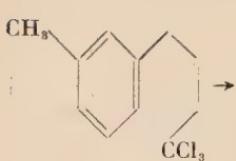
Nous avons préparé, par action du cuivre et de la pyridine sur les aryl butanes tétrachlorés, par action du chlorure cuivreux et de la pyridine sur les mêmes dérivés tétrachlorés, par action du chlorure cuivreux et de la pyridine sur les aryl butadiènes dichlorés, les dérivés naphtaléniques suivants :



Chloro-1 naphtalène.
Eb 0,1 mm : 58°-60°.
Picrate, F : 137° (41).

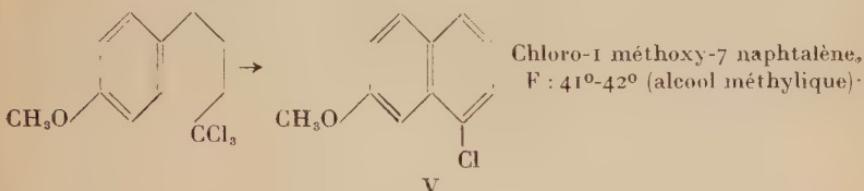
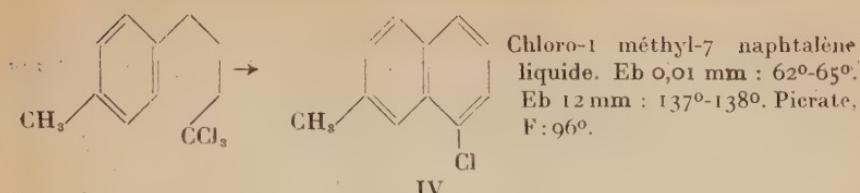


Chloro-1 méthyl-5 naphtalène,
F : 56°-57° (alcool méthylique).

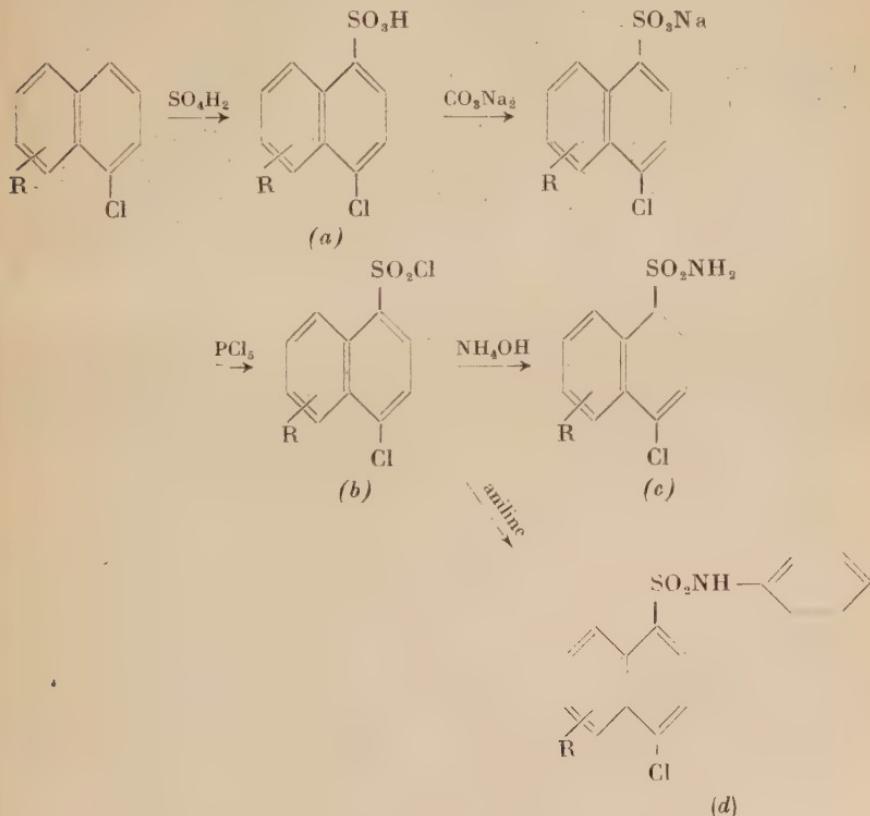


Chloro-1 méthyl-6 naphtalène
liquide. Eb 0,1 mm : 62°-64°.
Picrate, F : 101°.

(41) Roux, Bull. Soc. Chim., 1886 [2], 45, 5115 ; Ann. de Ch. et Phys., 1887 [6], 42, 348.

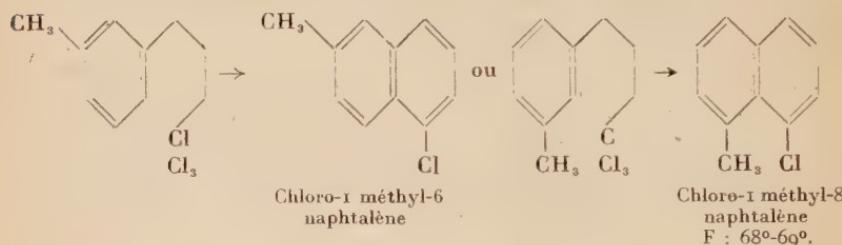


Ces chloronaphthalènes traités par l'acide sulfurique selon la méthode mise au point par Ferrero et Bolliger (42) donnent les acides chloro-1 sulfoniques-4 correspondants (*a*). Ce sont des produits mal cristallisés dont on ne peut définir la température de fusion toujours très élevée,



qui brûlent mal. Les chlorures d'acide sulfonique (*b*) sont stables et ont des points de fusion bien définis. Ils permettent de préparer deux autres dérivés caractéristiques cristallisés pour ces chloro-1 naphtalènes substitués : les sulfamides (*c*) et les sulfanilides (*d*) :

Dérivés lithiés des chloro-1 naphtalènes substitués. -- Le (*m*-méthyl) phényl-4 tétrachloro-1.1.1.3 butane est susceptible de se cycliser de deux manières, en ortho ou en para par rapport au substituant méthyl :



A priori, puisque nous obtenons un méthyl chloro naphtalène liquide, nous excluons la cyclisation en position ortho. Cependant il pouvait s'agir d'un mélange, aussi avons-nous déshalogéné notre produit par hydrolyse du dérivé lithié (dans le tétrahydrofurane). Nous obtenons uniquement du β -méthyl naphtalène caractérisé par son pierate, F : 115°-116°, ce qui implique la structure chloro-1 méthyl-6.

Le dérivé lithié se fait spontanément dans le tétrahydrofurane. La réaction exothermique commence après 10 minutes de contact.

Nous signalons également la facilité avec laquelle le méthoxy-7 chloro-1 naphtalène fournit un dérivé lithié dans le tétrahydrofurane ; mais la réaction abandonnée à elle-même est trop violente et on obtient par hydrolyse le naphtalène.

Produits secondaires dans la réaction de cyclisation des aryltétrachlorobutanes.

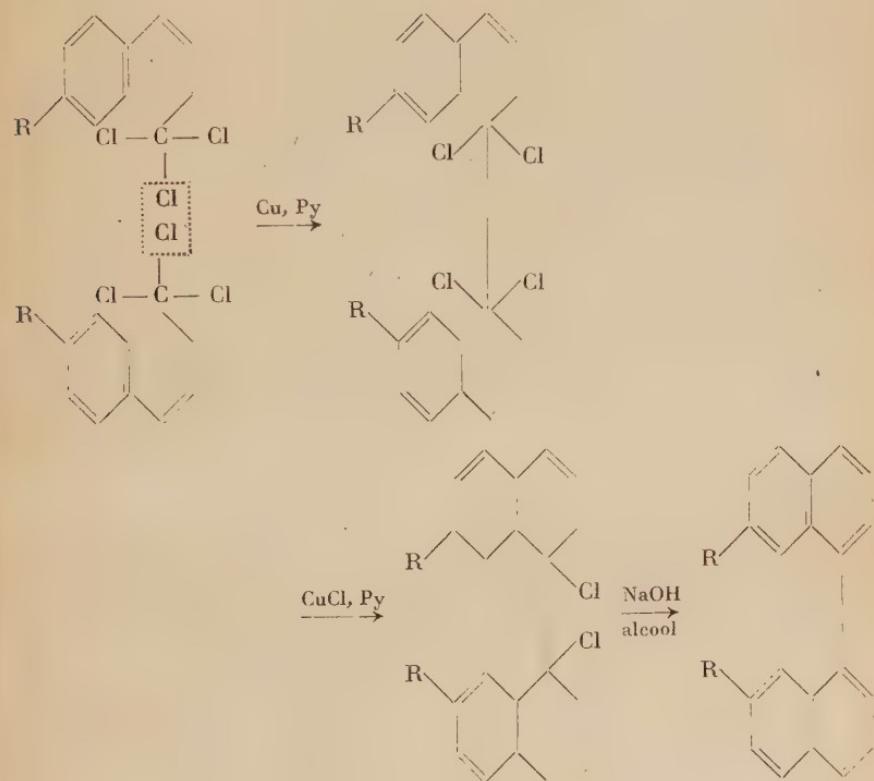
A) PRODUITS DE DUPLICATION NON HALOGÉNÉS obtenus lors de la cyclisation du tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butane en α -chloronaphtalène.

Le cuivre réduit provoque la condensation de 2 moles d' α -chloronaphtalène (réaction de Fittig et Tollens) et on obtient de l' $\alpha\alpha'$ -dinaphthyle (Rdt p. 100 : 5) mélangé au chloronaphtalène.

B) PRODUITS DE DUPLICATION HALOGÉNÉS obtenus lors de la cyclisation des tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butanes substitués en para sur le noyau benzénique (R = CH₃ et —OCH₃).

Quand la cyclisation est réalisée par le chlorure cuivreux et la pyridine on obtient peu ou pas de produit de duplication ; quand elle est réalisée par le cuivre et la pyridine on peut en obtenir jusqu'à 18 p. 100, le rendement en dérivé chloronaphthalénique diminuant corrélativement.

Si l'on remarque que la cyclisation de ces carbures tétrahalogénés se fait en position méta par rapport au substituant R et offre par conséquent une certaine difficulté, on peut penser que la poudre de cuivre provoque d'abord sur une partie du produit une réaction de Wurtz qui s'apparenterait aux réactions obtenues par Johnson Smith Stacey et Tatlow (40) :



la cyclisation s'effectuant par la suite.

Ces carbures apparentés au *bis*-dihydronaphthalène perdent deux moles d'acide chlorhydrique lorsqu'ils subissent un traitement de plusieurs heures à la soude alcoolique 4N et fournissent des $\alpha\alpha'$ -dinaphthyles substitués.

Nous n'avons pas d'autres indications actuellement permettant de confirmer cette structure.

Partie expérimentale.

Produits utilisés. — **CUIVRE.** — La poudre de cuivre électrolytique commerciale est réduite par un courant d'hydrogène pur et sec à 200°-300°. Pulvériser rapidement si nécessaire et conserver sous éther sec.

CHLORURE CUIVREUX. — On le prépare par la méthode Denigès (43). On le précipite dans de l'eau additionnée de 2 p. 100 d'acide acétique, on le filtre sur un entonnoir en verre fritté en évitant le contact de l'air. On lave à l'eau saturée de SO₂, à l'eau additionnée de 2 p. 100 d'acide acétique, 2 fois à l'alcool, 2 fois à l'éther sec distillé.

COMPLEXE CHLORURE CUIVREUX-PYRIDINE. — On dissout dans la pyridine le chlorure cuivreux imprégné d'éther, le chlorure cuivreux n'est ainsi jamais au contact de l'air. La formation du complexe est fortement exothermique ; tout l'éther est chassé.

Cyclisation du tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butane. Synthèse de l' α -chloronaphthalène (I) et obtention de l' $\alpha\alpha'$ -dinaphtyle. — Dans un ballon (ou un erlenmeyer) de 500 cm³ muni d'un réfrigérant très efficace et chauffé au bain d'huile (ou sur plaque chauffante) pour éviter les surchauffes locales, on introduit 27 g de carbure tétrachloré (0,1 mole), on ajoute 9 à 10 g de poudre de cuivre fraîchement réduite et conservée sous éther sec (excès de 10 à 20 p. 100 sur la quantité théoriquement nécessaire pour éliminer trois chlores à l'état de chlorure cuivrique). On verse 160 à 200 cm³ de pyridine sèche (80 à 100 cm³ pour 5 g de cuivre). On agite énergiquement, on chauffe et on maintient la température 10 à 12 minutes à 120°-125°.

L'ensemble noircit rapidement : on laisse refroidir très lentement puis au repos, 24 heures au moins à 0°. On voit alors une masse cristalline jaune-vert occupant à peu près tout le volume.

On filtre sous vide : les cristaux verdissent considérablement à l'air : il s'agit de complexes de chlorure cuivrique-pyridine mêlés d'un peu de complexe de chlorure cuivreux-pyridine et contenant éventuellement le cuivre en excès n'ayant pas réagi.

On lave à l'éther (ou au benzène) pour entraîner les produits de la réaction qui resteraient adhérents aux cristaux de complexe. On filtre encore une ou deux fois pour éliminer le complexe qui recristallise.

On distille sous vide les trois quarts environ de la pyridine restante en chauffant le moins possible le ballon de distillation.

Généralement, au refroidissement, un reste de complexe pyridine

(43) *Comptes Rendus*, 1889, **108**, 567.

chlorure cuivrique cristallise, on le dissout dans de l'eau acidulée chlorhydrique (10 p. 100) qui neutralise en même temps la pyridine restante. Il faut mettre un excès d'acide dilué pour éviter de retrouver ultérieurement de la pyridine.

On extrait la phase organique par 2 fois 150 cm³ d'éther (ou de benzène) ; on sèche sur sulfate de sodium.

On chasse le solvant sous vide et on entraîne en même temps l'acide chlorhydrique en excès.

Sous vide plus poussé 0,1 mm on distille à 56°-60°, 10 g d' α -chloronaphtalène (Rdt p. 100 : 60).

n_D^{20} littérature (⁴⁴) : 1,63321 ; observé : 1,6256. Picrate, F : 137° (⁴²).

Anal. (C₁₀H₇Cl) : Calc. p. 100 : C, 73,8 ; H, 4,3 ; Cl, 21,9. — Tr. : C, 72,5 ; H, 4,15 ; Cl, 20,6.

Des résidus de distillation, solubles dans l'acide acétique, on a isolé 1 g environ d' $\alpha\alpha'$ -dinaphthyle purifié par recristallisation dans l'alcool et sublimation. L' $\alpha\alpha'$ -dinaphthyle fond une première fois à 147°, se solidifie et fond à 160°-161° (sur bloc Maquenne) (⁴⁵).

Anal. (C₂₀H₁₄) : Calc. p. 100 : C, 94,4 ; H, 5,51. — Tr. : C, 94,28 ; H, 5,57.

Chloro-1 méthyl-5 naphtalène (II) synthèse et dérivés. — a) A 60 g de tétrachloro-1.1.1.3 o-tolyl-4 butane on ajoute 21 g de cuivre réduit, en poudre et 350 cm³ de pyridine sèche.

Le mode opératoire est celui indiqué pour l' α -chloro naphtalène ; on maintient l'ébullition à reflux pendant 20 minutes.

On obtient le même résultat avec un rendement légèrement supérieur en portant le mélange carbure, cuivre, pyridine, 10 minutes à l'autoclave à 175°.

On distille le chloro-1 méthyl-5 naphtalène sous pression réduite (0,1 mm) pour l'extraire des produits résineux. C'est un solide blanc. F : 56°-57° (alcool méthylique).

Anal. (C₁₁H₉Cl) : Calc. p. 100 : C, 74,79 ; H, 5,14 ; Cl, 20,07. — Tr. : C, 74,6 ; H, 4,98 ; Cl, 20,24.

b) *Sulfonation.* — La méthode adoptée est celle préconisée par Ferrero et Bolliger (⁴²) pour obtenir les meilleurs rendements en acide chloro-1 sulfonique-4. On introduit lentement 20 g de chloro-1 méthyl-5 naphtalène dans 45 g d'acide sulfurique concentré, on ajoute 2 à 3 g de monohydrate.

(⁴⁴) KAHBAUM et ARNDT, *Z. für Phys. Chemie*, 1898, **26**, 646.

(⁴⁵) WILLGERODT et SCHLÖSSER, *Ber. chem. Ges.*, 1900, **33**, 698.

On porte à 56° pendant 45 minutes. Après refroidissement on verse dans 100 cm³ d'eau. On neutralise peu à peu au carbonate de sodium (dans le cas où de petites quantités sont mises en œuvre, la neutralisation au carbonate de sodium ne donne pas trop de mousses même au début). On dilue encore avec 50 à 100 cm³ d'eau et on ajoute 150 cm³ d'eau bouillante saturée de chlorure de sodium.

Au refroidissement le sel de sodium de l'acide sulfonique précipite ; on le sépare par filtration, on le sèche par lavage à l'alcool puis dans un dessicateur. Rdt p. 100 : 60.

c) *Chloro-1 méthyl-5 sulfochlorure-4 naphtalène*. — On dissout 5 g de sel de sodium de l'acide sulfonique dans 12,5 g d'oxychlorure de phosphore et on ajoute 10 g de pentachlorure. On chauffe au bain-marie. La réaction commence vers 80° et se poursuit pendant 30 minutes. On verse le tout sur de la glace pilée, le chlorure d'acide se sépare à l'état solide. On le filtre et on le lave à l'eau jusqu'à réaction neutre de l'eau de lavage. On recristallise dans l'acide acétique pur. Rdt p. 100 : 90. F : 128°-129°.

Anal. (C₁₁H₈O₂Cl₂S) : Calc. p. 100 : C, 47,94 ; H, 2,91. — Tr. : C, 47,40 ; H, 2,83.

d) *Chloro-1 méthyl-5 sulfamide-4 naphtalène*. — Dans un ballon de 50 cm³ surmonté d'un réfrigérant très efficace, on met 25 cm³ d'ammoniaque concentré, on ajoute 1,5 g de sulfochlorure ; on chauffe lentement au bain-marie. La réaction est assez brutale. Après refroidissement la sulfamide précipite en cristaux microscopiques.

On sépare par filtration, on lave abondamment pour éliminer l'excès d'ammoniaque. On recristallise difficilement dans l'alcool bouillant. F : 199°-200°. Rdt p. 100 : 80.

Anal. (C₁₁H₁₀O₂NSCl) : Calc. p. 100 : C, 51,81 ; H, 3,95. — Tr. : C, 51,90 ; H, 4,43.

e) *Chloro-1 méthyl-5 sulfanilide-4 naphtalène*. — Dans un ballon de 25 cm³ surmonté d'un réfrigérant, on met 1 g de sulfochlorure et 6 g d'aniline.

On chauffe 1 heure au bain-marie à 100°, on laisse refroidir et on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer l'excès d'aniline. On neutralise avec précaution avec du bicarbonate de sodium si nécessaire en restant en milieu acide ; on extrait à l'éther, on sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium ; on évapore l'éther.

On obtient des cristaux blancs d'aspect cotonneux qu'on recristallise dans l'alcool bouillant. F : 164°. Rdt p. 100 : 60.

Anal. (C₁₇H₁₄CINO₂S) : Calc. p. 100 : N, 4,23. — Tr. : 4,27.

Chloro-1 méthyl-6 naphtalène (III) synthèse et dérivés. — a) On l'obtient avec des rendements de 50 à 65 p. 100 par action du Cu et de la pyridine sur le tétrachloro-1.1.1.3 *m*-tolyl-4 butane à la température d'ébullition de la pyridine pendant 20 minutes ; ou à 175° pendant 10 minutes à l'autoclave ; ou par action du chlorure cuivreux et de la pyridine sur le butadiène dichloré correspondant, à l'ébullition pendant 30 minutes.

Le mode opératoire est celui indiqué précédemment.

Le chloro-1 méthyl-6 naphtalène est un liquide qui distille sous 0,1 mm à 620-640°.

n_{D}^{20} : 1,6107 ; d_{20}^{20} : 1,1469.

Anal. ($C_{11}H_9Cl$) : Calc. p. 100 : C, 74,79 ; H, 5,14. — Tr. : C, 74,7 ; H, 5,38

Picrate (dans l'acide acétique) ; F instantané : 101°.

Anal. ($C_{11}H_9Cl$, $C_8H_8N_3O_7$) : Calc. p. 100 : C, 50,35 ; H, 2,99 ; N, 10,79. — Tr. : C, 50,15 ; H, 3,32 ; N, 10,81.

b) *Sulfonation.* — Le sel de sodium de l'acide sulfonique est obtenu avec un rendement de 60 p. 100 comme on l'a indiqué pour le dérivé méthyl-5 ; on a obtenu le même résultat en sulfonant à 135° pendant quelques minutes : la sulfonation en position 6 qui peut se produire à cette température étant impossible ici.

c) *Le chloro-1 méthyl-6 sulfochlorure-4 naphtalène* est obtenu avec le même mode opératoire que le dérivé méthyl-5. F : 128° (acide acétique). Rdt p. 100 : 90.

Anal. ($C_{11}H_8O_2Cl_2S$) : Calc. p. 100 : C, 47,94 ; H, 2,91. — Tr. : C, 48,27 ; H, 3,24.

d) *Le chloro-1 méthyl-6 sulfamide-4 naphtalène* est obtenu avec le même mode opératoire que le dérivé méthyl-5. F : 223° (alcool). Rdt p. 100 : 80.

Anal. ($C_{11}H_{10}O_2NSCl$) : Calc. p. 100 : C, 51,81 ; H, 3,95. — Tr. : C, 52,35 ; H, 4,37.

e) *Le chloro-1 méthyl-6 sulfanilide-4 naphtalène* est obtenu avec le même mode opératoire que le dérivé méthyl-5. F : 181° (alcool).

Anal. ($C_{12}H_{14}ClNO_2S$) : Calc. p. 100 : C, 61,54 ; H, 4,25. — Tr. : C, 61,92 ; H, 4,72.

Chloro-1 méthyl-7 naphtalène (IV) synthèse et dérivés. — a) On l'obtient par action du cuivre et de la pyridine à l'ébullition pendant 20 minutes sur le tétrachloro-1.1.1.3 *p*-tolyl-4 butane en suivant le mode opératoire précédemment indiqué.

On le sépare des produits secondaires et résineux par distillation sous pression très réduite, 0,01 mm, vers 62°-65°. C'est un liquide.

Eb 12 mm : 137°-138° ; n_{D}^{46} : 1,6148 ; d_{21}^{21} : 1,1383.

Anal. ($C_{11}H_9Cl$) : Calc. p. 100 : C, 74,79 ; H, 5,14. — Tr. : C, 74,60 ; H, 5,3.

Pierate (dans l'acide acétique). F : 96°.

Anal. ($C_{11}H_9Cl, C_6H_5N_3O_7$) : Calc. p. 100 : C, 50,35 ; H, 2,99. — Tr. : C, 50,81 ; H, 3,13.

b) *Sulfonation.* — Le sel de sodium de l'acide sulfonique est obtenu avec un rendement de 60 p. 100 comme on l'a indiqué pour le dérivé méthyl-5. L'acide lui-même n'a pas de point de fusion défini et n'est pas analysable.

c) *Le chloro-1 méthyl-7 sulfochlorure-4 naphtalène* est obtenu avec le même mode opératoire que le dérivé méthyl-5. F : 123° (acide acétique). Rdt p. 100 : 90.

Anal. ($C_{11}H_8O_2Cl_2S$) : Calc. p. 100 : C, 47,94 ; H, 2,91. — Tr. : C, 48,37 ; H, 3,14.

d) *Le chloro-1 méthyl-7 sulfamide-4 naphtalène* est obtenu avec le même mode opératoire que le dérivé méthyl-5. F : 207° (alcool). Rdt p. 100 : 80.

Anal. ($C_{11}H_{10}O_2NSCl$) : Calc. p. 100 : C, 51,81 ; H, 3,95. — Tr. : C, 51,45 ; H, 4,25.

e) *Le chloro-1 méthyl-7 sulfanilide-4 naphtalène* est obtenu avec le même mode opératoire que le dérivé méthyl-5. F : 162° (alcool).

Anal. ($C_{11}H_{14}ClNO_2S$) : Calc. p. 100 : C, 61,54 ; H, 4,25. — Tr. : C, 61,71 ; H, 4,51.

Chloro-1 méthoxy-7 naphtalène (V). — On l'obtient par action du cuivre et de la pyridine 20 minutes à l'ébullition, sur le tétrachloro-1.1.1.3 (*p*-méthoxy) phényl-4 butane, selon la méthode indiquée.

On le sépare par distillation sous pression réduite 0,01 mm des produits résiduaires. Rdt p. 100 : 50.

C'est un solide blanc. F : 41°-41°5 (alcool méthylique).

Masse moléculaire (32) : Calc. : 192,5. — Tr. : 189.

Anal. ($C_{11}H_9OCl$) : Calc. p. 100 : C, 68,60 ; H, 4,78 ; Cl, 18,43. — Tr. : C, 68,20 ; H, 4,92 ; Cl, 18,5.

Pierate (dans l'alcool). F : 93°-94°.

PRODUITS SECONDAIRES DE LA CYCLISATION.

1^o 1-1'-bis-(chloro-1 hydro-2 méthyl-7 naphtalène) (?). — A la fin de la réaction de cyclisation du tétrachloro-1.1.1.3 p-méthylphényle-4 butane, on élimine tous les dérivés du cuivre et de la pyridine. Dans la phase benzénique cristallise alors un produit blanc que l'on sépare par filtration avant de distiller le chloro-1 méthyl-7 naphtalène. Dans les résidus de distillation on peut encore séparer, par filtration, une faible quantité du même produit. Le 1-1'-bis-(chloro-1 hydro-2 méthyl-7 naphtalène) (?) est obtenu avec des rendements atteignant dans certains essais 18 p. 100 à peu près exclusivement quand on emploie le cuivre pour effectuer la cyclisation. F : 173° (alcool).

Anal. ($C_{22}H_{20}Cl_2$) : Calc. p. 100 : C, 74,43 ; H, 5,58 ; Cl, 19,98. — Tr. : C, 74,23 ; H, 5,84 ; Cl, 19,68 et 20,46.

On retire péniblement 2 moles d'acide chlorhydrique par mole de produit : on chauffe à l'ébullition pendant 6 heures, dans de la soude alcoolique 4N en léger excès 1 g de 1-1'-bis-(chloro-1 hydro-2 méthyl-7 naphtalène) (?) ; après refroidissement on reprend par l'eau, on neutralise et on extrait au benzène le 1-1'-bis-(méthyl-7 naphtalène) (?) qu'on purifie par chromatographie sur alumine, dans l'éther de pétrole. F : 93°. Rdt p. 100 : 30.

Anal. ($C_{22}H_{18}$) : Calc. p. 100 : C, 93,70 ; H, 6,43. — Tr. : C, 93,35 ; H, 6,69.

2^o 1-1'-bis-(chloro-1 hydro-2 méthoxy-7 naphtalène) (?). — On l'obtient d'une manière identique au précédent dans la cyclisation du tétra-chloro-1.1.1.3 (p-méthoxy) phényle-4 butane. F : 160°5 (alcool).

Masse moléculaire : Calc. : 387. — Tr. : 399 (22).

Anal. ($C_{22}H_{20}O_2Cl_2$) : Calc. p. 100 : C, 68,20 ; H, 5,21 ; Cl, 18,32 ; (OCH_3), 16,4. — Tr. : C, 67,80 ; H, 5,70 ; Cl, 19,0 ; (OCH_3), 16,9 (46).

CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'apporter quelques précisions sur le comportement des carbures allyliques Ar—CH₂—CH=CH₂ vis-à-vis de l'effet Kharash, justifiant ainsi les résultats très fragmentaires précédemment obtenus.

En fait, pour obtenir des résultats positifs, dans ces additions radicalaires par la méthode classique, nous avons été obligés d'utiliser un

(46) F. VIEBÖCK et C. BRECHER, *Ber. chem. Ges.*, 1930, **63**, 3207.

promoteur très actif, le peroxyde d'acétyle en nous limitant à la fixation d'halogénures très réactifs.

Il apparaît donc nécessaire de chercher à éviter ou à limiter la formation de radicaux allyliques à structure résonante, inactifs vis-à-vis des halogénures et à accroître l'énergie des radicaux organiques R — CH — R' qui sont difficilement aptes à continuer les réactions en chaînes.

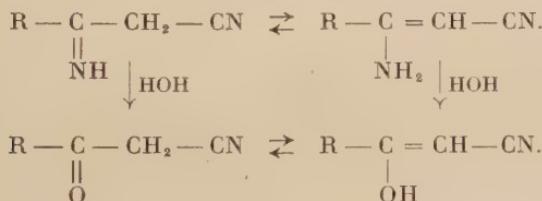
D'autre part nous avons mis au point une méthode de cyclisation, applicable aux carbures polyhalogénés, en présence de poudre de cuivre et de pyridine. Nous avons vu que cette méthode permet d'atteindre des dérivés naphtaléniques bisubstitués possédant des substituants en position parfaitement connue et qui étaient jusqu'ici inaccessibles.

Cette méthode pourra sans doute être applicable à des produits voisins de ceux qui rentraient dans le cadre de notre étude et par conséquent devenir générale.

APPLICATION DE L'IMINO-2 CYANOCYCLOPENTANE A LA PRÉPARATION DE DIAMINES-1-3 ET DE DIVERS HÉTÉROCYCLES (*)

Par MAURICE LAMANT

Les iminonitriles, composés assez difficiles à préparer, ont été jusqu'ici peu étudiés. Leurs applications dans la synthèse organique sont restées très fragmentaires. Si l'on met à part un δ -iminonitrile décrit par Bruylants (1) en 1923, les β -iminonitriles ont surtout retenu l'attention des chimistes, beaucoup plus par l'étude de leur structure et de la tautométrie imine-énamine, que par l'intérêt synthétique des nitriles- β -cétoniques qui en découlent par hydrolyse :



En dimérisant par le sodium un nitrile aliphatique à radical primaire en solution éthérée ou benzénique, von Meyer et ses collaborateurs (2) (3) (4) (5) ont obtenu, avec de médiocres rendements, les ter-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 28 janvier 1957 devant la Commission d'examen.

(1) BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1923, **32**, 307.

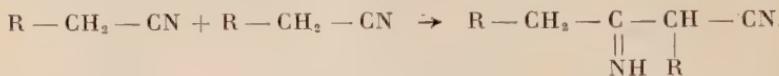
(2) HOLTZWART, *J. prakt. Chem.*, 1888 [2], **38**, 343.

(3) HOLTZWART, *J. prakt. Chem.*, 1889 [2], **39**, 230.

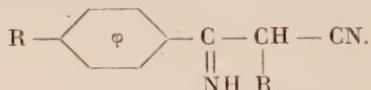
(4) E. VON MEYER, *J. prakt. Chem.*, 1888 [2], **37**, 411.

(5) E. VON MEYER, *J. prakt. Chem.*, 1888 [2], **38**, 336.

mes les plus simples : l'imino-2 butyronitrile et le méthyl-1 imino-2 valéronitrile, qui dérivent du schéma général :

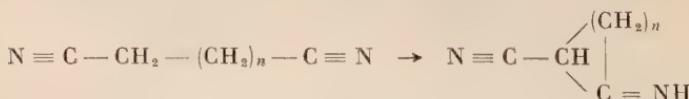


Le premier de ces termes ($\text{R} = \text{H}$) était utilisé pour préparer divers imino-2 butyronitriles N-substitués et des aminopyrazols. Par la suite, la condensation a été effectuée sur des mélanges de nitriles aromatiques et aliphatiques⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾, pour obtenir des iminonitriles du type :



Bouveault⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ avait mené des travaux parallèles et ses résultats étaient confirmés par ceux des chimistes allemands. Il décrivait quelques composés improprement nommés « dinitriles », et indiquait leurs propriétés fondamentales, mais spécialement leur transformation en esters β -cétoniques conduisant à des produits de cyclisation devenus classiques, et leur condensation avec les amines primaires aromatiques, laissant délibérément de côté les amines secondaires inactives.

Dans le but d'augmenter le rendement de cette préparation dimérisante, Ziegler⁽¹²⁾ indique une nouvelle méthode d'obtention des β -iminonitriles en remplaçant le sodium par des alcoyls-lithiums catalyseurs. En même temps s'ouvre une nouvelle voie d'accès à ces composés, par la cyclisation intramoléculaire de dinitriles :



Mais ces β -iminonitriles macrocycliques sont transformés immédiatement en cétones de Ruzicka, et l'iminonitrile intermédiaire n'est pas étudié. De la même façon, Iwanoff⁽¹³⁾ passe à la cyano-2 cycloheptanone en opérant la cyclisation du subéronitrile en présence du dérivé organomagnésien de l'éthylaniline, et Best et Thorpe⁽¹⁴⁾ hydrolysent

⁽⁶⁾ E. von MEYER, *J. prakt. Chem.*, 1895 [2], **52**, 81.

⁽⁷⁾ E. von MEYER, *J. prakt. Chem.*, 1915 [2], **92**, 174.

⁽⁸⁾ R. WACHE, *J. prakt. Chem.*, 1889 [2], **39**, 245.

⁽⁹⁾ B. SONN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1918, **51**, 826.

⁽¹⁰⁾ BOUVEAULT et HANRIOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1889, **1**, 548.

⁽¹¹⁾ BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1890, **4**, 639.

⁽¹²⁾ K. ZIEGLER, E. EBERLE et H. OHLINGER, *Ann.*, 1933, **94**, 504.

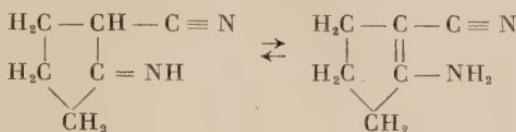
⁽¹³⁾ C. IWANOFF, *Chem. Ber.*, 1954, **87**, 1600.

⁽¹⁴⁾ BEST et THORPE, *J. Chem. Soc.*, 1909, **95**, 685.

l'imino-2 cyanocyclopentane provenant de la cyclisation de l'adiponitrile, en cyano-2 cyclopentanone, tandis que Schroeder et Righy⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾, puis Lazier⁽¹⁷⁾ étudient plus longuement le dérivé iminé, les premiers en préparant les acylimino-2 cyanocyclopentanes convertis ensuite en hydroxy-2 amino-4 pyridènes, et le dernier en l'hydrogénant par le cobalt Raney.

L'adiponitrile étant depuis quelques années une matière première essentielle dans la fabrication du nylon, il était normal de trouver à l'état brut, dans les produits secondaires de cette préparation industrielle, une importante quantité d'imino-2 cyanocyclopentane. La Société Chimique Rhône-Poulenc, ayant gracieusement mis à notre disposition ce produit brut, nous l'avons purifié, et obtenu une substance de tout premier ordre pour l'étude des propriétés des β -imimonitriles.

L'imino-2 cyanocyclopentane peut se présenter, comme les β -imimonitriles, sous deux formes tautomères :



Le spectre I. R. de ce composé, effectué par Hammer et Hines⁽¹⁸⁾, montre qu'en solution chloroformique, la forme énamine est exclusive. Ce fait a été confirmé par Mayer étudiant l'influence des solvants polaires et non polaires sur la carbéthoxy-2 cyclopentanone. Les travaux de Meyer, d'ailleurs confirmés par Moureu et Lazennec⁽¹⁹⁾, puis par Auwers et Susemihl⁽²⁰⁾ et enfin par J. J. Conn et A. Taurins⁽²¹⁾, ont montré qu'en l'absence de tout substituant sur l'azote, l'équilibre est déplacé dans le sens de l'énamine. C'est le cas de l'imino-2 butyrate d'éthyle qui n'est qu'un amino-3 crotonate d'éthyle, et des β -imino-cétones connues sous forme d'aminocétones vinyliques. Nous pourrions donc sans difficulté considérer, dans tout notre travail, l'imino-2 cyanocyclopentane ou ses dérivés, sous la forme imine ou éamine.

Avec un rendement supérieur à 90 p. 100, l'imino-2 cyanocyclopentane est transformé par hydrolyse en cyano-2 cyclopentanone, composé aussi important que l'imine correspondante pour l'étude de nos réactions, tandis que par hydrogénéation catalytique en présence de nickel Raney, l'imimonitrile donne l'aminométhyl-2 aminocyclo-

⁽¹⁵⁾ SCHROEDER et RIGHY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2205.

⁽¹⁶⁾ G. W. RIGHY, U. S. P. n° 2 333 493, 2 novembre 1943.

⁽¹⁷⁾ W. A. LAZIER et B. W. HOWK, U. S. P. n° 2 292 949, 11 août 1942.

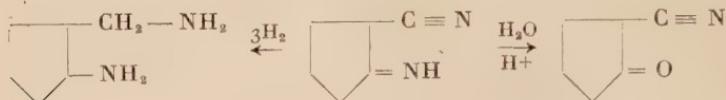
⁽¹⁸⁾ HAMMER et HINES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3640.

⁽¹⁹⁾ MOUREU et LAZENNEC, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, **35**, 1181.

⁽²⁰⁾ AUWERS et SUSEMIHL, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1930, **63**, 1072.

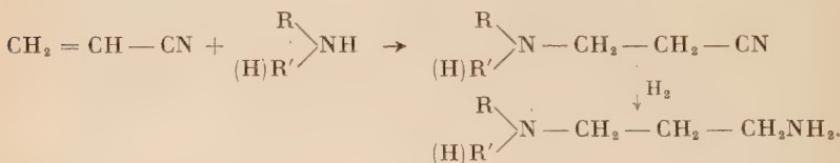
⁽²¹⁾ CONN et TAURINS, *Can. Journ. Chem.*, 1953, **31**, 1211.

pentane ; cette diamine-1-3, à laquelle nous attribuerons par la suite la constitution « trans », ouvre la voie à d'intéressantes synthèses :



Ces deux réactions d'hydrolyse et d'hydrogénéation nous ont donc amené à préparer, avec d'excellents rendements, les deux dérivés du β -iminonitrile, point de départ de notre étude, qui s'orientera principalement vers la synthèse de diamines-1-3 de types très différents, et ceci en raison du petit nombre de méthodes actuelles aboutissant à ces diamines.

La méthode de préparation la plus générale (22) consiste à condenser les amines primaires et secondaires sur l'acrylonitrile et à hydrogénier le produit d'addition :



Ayant nous-même tenté de condenser les amines primaires et secondaires avec le cyclopentène-1 nitrile, dans les conditions décrites pour l'acrylonitrile, en vue d'obtenir les amino-2 cyclopentane nitriles et préparer ainsi les diamines primaires-secondaires et primaires-tertiaries par une autre voie, les essais furent infructueux.

Nous avons alors condensé l'imino-2 cyanocyclopentane ou son dérivé d'hydrolyse avec les amines primaires aliphatiques ou aromatiques. Les β -iminonitriles N-substitués obtenus peuvent être hydrogénés en diamines primaires-secondaires-1-3, et, dans le cas de radicaux aryliques, cyclisés en amino-4 pyridines.

La même condensation effectuée avec des amines secondaires, permet d'obtenir des dialcoylaminocyclopenténenitriles, hydrogénables en diamines primaires-tertiaires-1-3.

De son côté, l'aminométhyl-2 aminocyclopentane, préparé par hydrogénéation de l'imino-2 cyanocyclopentane, se condense facilement avec certains aldéhydes et avec les cétones. Les diimines obtenues sont alors hydrogénées en diamines bisécondaires-1-3.

Dans une autre partie de notre travail, nous avons ouvert la voie à d'intéressantes synthèses qui complètent la cyclisation en amino-4-

⁽²²⁾ TARBELLE, SHAKESPEARE et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1217.

pyridines des β -iminonitriles N-arylés. C'est ainsi que les dérivés polyphénoliques se condensent avec l'imino-2 cyanocyclopentane, ou mieux avec la cyano-2 cyclopentanone, pour former des cyclopentacoumarines. De leur côté, les acides carboxyliques ou leurs esters réagissent sur l'aminométhyl-2 aminocyclopentane, en donnant des dérivés bicycliques de la tétrahydropyrimidine.

Après quelques indications sur la préparation de nos matières premières, nous diviserons notre travail en 4 parties :

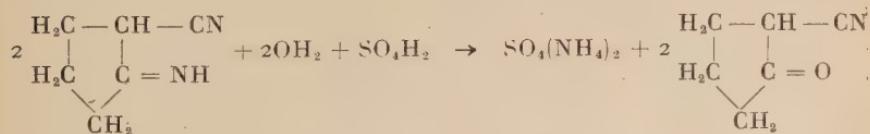
- I. Préparation de diamines-1-3 primaires-secondaires.
- II. Préparation de diamines-1-3 primaires-tertiaires.
- III. Préparation de diamines-1-3 bissecondaires.
- IV. Obtention de divers hétérocycles.

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

I. Purification de l'imino-2 cyanocyclopentane. — L'imino-2 cyanocyclopentane, produit de cyclisation de l'adiponitrile, nous a été gracieusement fourni, à l'état brut, par la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, sous forme d'une gelée noirâtre. Après des extractions répétées au toluène bouillant (300 cm^3 pour 100 g de produit brut), le produit isolé reste faiblement coloré.

On décolore, en solution alcoolique, par le charbon Norit, et obtient, avec un rendement de recristallisation de 75 p. 100, l'imino-2 cyanocyclopentane, incolore et bien cristallisé, F : 149° (subl.) ; la littérature (14) (15) (16) indique 147° .

II. Hydrolyse de l'imino-2 cyanocyclopentane. — CYANO-2 CYCLOPENTANONE :



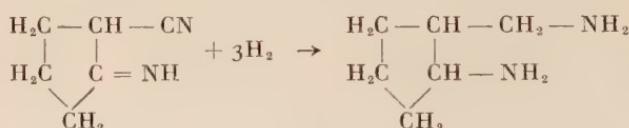
Les méthodes employées (14) jusqu'ici pour hydrolyser l'imino-2 cyanocyclopentane, utilisait l'ébullition aqueuse sulfurique ou chlorhydrique. Dans les conditions indiquées, l'hydrolyse du groupe nitrile suivie de décarboxylation abaissait beaucoup le rendement. L'agitation avec l'acide chlorhydrique à froid et le relargage par $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ont été aussi utilisés par les mêmes auteurs, mais aucun rendement n'est indiqué. Notre méthode fournit la cyano-2 cyclopentanone avec un rendement de 95 p. 100.

Dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 108 g (M) d'imino-2 cyanocyclopentane purifié, puis 250 cm³ d'acide sulfurique 4 N. On porte 1/2 heure à l'ébullition, puis on laisse refroidir. La couche huileuse supérieure de cyano-2 cyclopentanone est décantée, et on extrait les couches aqueuses par 200 cm³ de benzène. Les extraits benzéniques sont réunis à la couche huileuse, et le tout est agité mécaniquement 2 heures avec SO₄Na₂ pour éliminer la majeure partie de l'eau entraînée. Après filtration on distille.

Le benzène entraîne l'humidité résiduelle et on recueille 105 g de cyano-2 cyclopentanone pure. E₁₄ : 141⁰.

Les constantes : d₄¹⁴ : 1,089 ; n_D¹⁴ : 1,4702 sont en excellent accord avec celles données par O. Riobé et L. Gouin (23).

III. *Hydrogénéation de l'imino-2 cyanocyclopentane.* — AMINOMÉTHYL-2 AMINOCYCLOPENTANE :



1^o *Hydrogénéation chimique.* — 27 g (M/4) d'imino-2 cyanocyclopentane sont mis en solution dans 650 cm³ d'alcool absolu, contenus dans un ballon de 3 litres muni d'une tubulure latérale. On adapte au col du ballon un réfrigérant à reflux porteur d'un tube à dégagement qui barbote dans l'acide chlorhydrique contenu dans un bêcher : ce dispositif est destiné à fixer l'ammoniac qui pourrait se former dans la réaction. Par la tubulure latérale, on introduit en 1/2 heure, 85 g de sodium par fractions de 5 g. L'addition terminée, on maintient le reflux d'alcool pendant 1 heure 1/2 au moyen d'une capsule chauffante. Après refroidissement, l'éthylate de sodium formé et le sodium en excès sont détruits doucement par 250 cm³ d'eau. On laisse reposer une nuit. On décante, lave le ballon par 100 cm³ d'eau que l'on joint à la couche alcoolique, et on ajoute 100 cm³ d'éther. La couche aqueuse est décantée, et la couche éthérée reprise par 100 cm³ d'eau ; on agite énergiquement, et introduit 100 cm³ d'éther ; la couche inférieure est décantée, et on traite la couche supérieure par 100 cm³ d'eau et 200 cm³ d'éther. On décante à nouveau.

La couche éthérée est concentrée à 200 cm³ ; on ajoute alors 50 cm³ d'eau et 100 cm³ d'éther ; on décante la couche supérieure que l'on concentre à 50 cm³.

On chasse alors, sous pression réduite, les dernières traces de solvant

(23) O. RIOBÉ et L. GOuin, *C. R. Acad. Sciences*, 1952, **234**, 1889.

et la majeure partie de l'eau. On recueille quelques gouttes de liquide à $t^{\circ} < 60^{\circ}$ sous 20 mm, puis :

6,5 g passant de 60° à 80° sous 19 mm . . .	Fraction I
13,5 g passant de 80° à 90° sous 19 mm . . .	Fraction II

Les fractions I et II sont réunies et déshydratées azéotropiquement par 250 cm³ de benzène.

On recueille alors, avec un rendement général de 65 p. 100, 18 g d'un liquide mobile, de forte odeur ammoniacale, bouillant à 87°-88° sous 18 mm.

$$n_D^{17} : 1,4896 ; d_4^{17} : 0,961. \text{ R. M. : tr. : } 34,27 ; \text{ calc. : } 34,55.$$

Le dosage de l'ammoniac dans la solution chlorhydrique contenue dans le bêcher, montre qu'il y a eu hydrogénolyse d'environ 20 p. 100 de l'imino-2 cyanocyclopentane.

2^o *Hydrogénéation catalytique*. — La méthode a déjà été décrite dans le brevet U. S. n° 2 292 949 par W. A. Lazier et B. W. Howk (17). L'hydrogénéation a été effectuée par les Usines Chimiques Rhône-Poulenc, qui nous ont fourni gracieusement la diamine. Les rendements sont, en moyenne, de 60 p. 100.

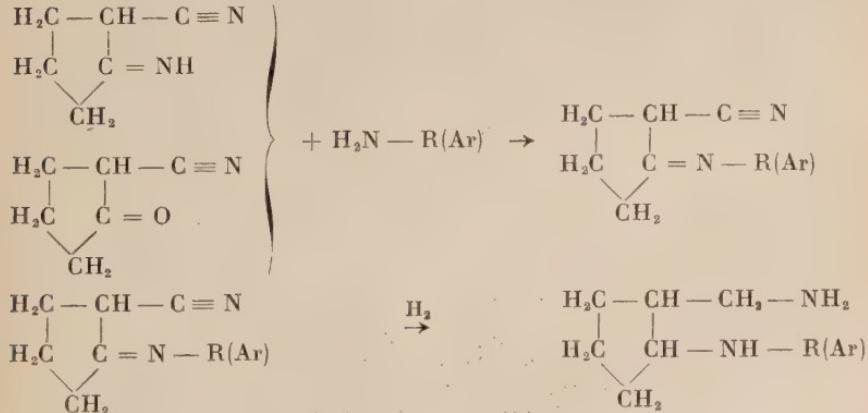
CHAPITRE PREMIER

Préparation de diamines-1-3 primaires-secondaires.

Cette préparation se fait en deux temps :

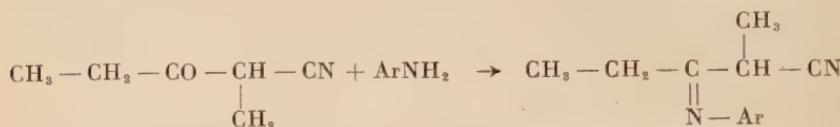
1^o Obtention des β -iminonitriles N-alcoylés ou N-arylés.

2^o Hydrogénéation de ces composés.



1^o Les méthodes de préparation des β -iminonitriles N-substitués ont beaucoup évolué au cours des dernières années.

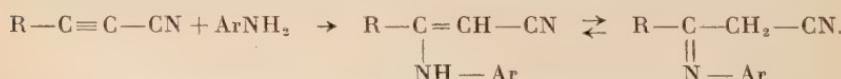
La dimérisation du propionitrile par le sodium a permis à Bouveault et Hanriot (¹⁰) d'isoler un dinitrile, hydrolysé en α -méthyl propionyl acetonitrile, dont la condensation avec l'aniline ou l' α -naphtylamine aboutit au phénylimino-2 (ou α -naphtylimino-2) méthyl-1 valéronitrile :



Bouveault (¹¹) devait, par la suite, appliquer ces travaux de condensations aux toluidines et xylidines, et généraliser la méthode en série aromatique.

Utilisant les mêmes travaux avec le dimère de l'acetonitrile, les chimistes allemands E. von Meyer (²⁴) et ses collaborateurs ont préparé de nombreux imino-2 butyronitriles N-substitués. La technique était ensuite mise au point par Reddelien (²⁵), dans la condensation des cétamines avec les amines aromatiques.

Ces méthodes étaient les seules voies d'accès aux β -iminonitriles N-arylés, jusqu'au moment où Moureu et Lazennec (¹⁹) additionnèrent sur la liaison acéténique des nitriles α -acéténiques, les amines aromatiques. La similitude des composés obtenus avec ceux déjà décrits, mettait en évidence les deux formes tautomères : imine-énamine, de ces dérivés :



Cependant, malgré ces travaux, les méthodes actuelles sont toujours inspirées des travaux de Bouveault et Meyer (¹¹) (²⁴), plus abordables et de meilleur rendement. C'est ainsi que le phénylimino-2 butyronitrile préparé par H. Adkins et G. H. Whitman (²⁶), ainsi que les β -anilinonitriles de C. R. Hauser et J. G. Murray (²⁷), ces derniers étant des produits intermédiaires dans la synthèse des hydroxy-4 quinoléines, ont été synthétisés par ces méthodes.

Nous nous sommes adressé aux mêmes méthodes, mais nous avons constaté dans leur application de telles différences pratiques que nous avons retenu en définitive celle de Bouveault (¹¹).

(²⁴) E. VON MEYER, *J. prakt. Chem.*, 1908, **78**, 497.

(²⁵) REDDELLEN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1921, 3121.

(²⁶) ADKINS et G. H. WHITMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 150.

(²⁷) C. R. HAUSER et J. G. MURRAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2851.

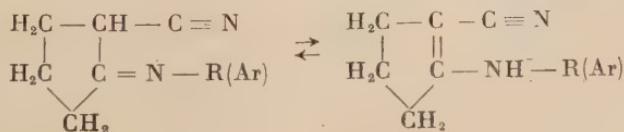
En effet, la condensation des amines avec l'imino-2 cyanocyclopentane à 150°, qui donne, après un abondant dégagement d'ammoniac, l'imine substituée, nécessite de longues et pénibles purifications du résidu de l'opération, et la température elle-même n'est pas sans influence sur les phénomènes de résinification, à tel point que le rendement définitif, après les recristallisations et décolorations successives, atteint au maximum 45 p. 100.

Avec la méthode de Bouveault, les rendements sont à peu près quantitatifs, et le produit est isolé souvent après une seule recristallisation. L'amine primaire aliphatique, cyclanique ou aromatique, est additionnée à un léger excès de cyano-2 cyclopentanone. La réaction avec les amines aliphatiques et cyclaniques est instantanée et caractérisée par un échauffement allant jusqu'à reflux de l'eau formée dans l'opération, échauffement qui décroît de l'amine aliphatique à l'amine cyclanique. Mais avec les amines aromatiques, substituées ou non dans le noyau, qui se condensent avec un très léger échauffement de la masse réactionnelle, il est nécessaire de porter le mélange au bain d'huile à 150° pendant une heure ou deux, bien qu'à froid, en laissant en contact de nombreux mois, en présence de sulfate de calcium anhydre, la réaction s'opère aussi quantitativement. Avec quelques amines ortho substituées, il faut chauffer jusqu'à 200°. Mais même dans ces cas, la réaction s'opère sans pyrogénération et beaucoup plus rapidement que pour la condensation avec l'imino-2 cyanocyclopentane. Dans la partie expérimentale, nous avons volontairement condensé des amines aromatiques de substitutions très variées, pour bien marquer la généralité de notre méthode.

Remarquons que nous n'avons pas isolé dans ces condensations, des produits d'addition semblables à ceux décrits par Treibs, Mayer et Madejski (28) à propos de la carbéthoxy-2 cyclopentanone, et par Auwers (29) à propos de la cyano-2 cyclohexanone.

Les β -iminonitriles N-substitués régénérant très facilement en milieu acide la cyano-2 cyclopentanone et l'amine primaire, la réaction décrite peut alors constituer un excellent moyen de purification et d'identification des amines primaires, puisque le produit de condensation est parfaitement cristallisé, facile à purifier par recristallisation dans l'éthanol et possède un point de fusion très net.

2^o Les β -iminonitriles N-substitués pouvant exister, comme nous l'avons indiqué, sous les deux formes tautomères : imine-énamine :

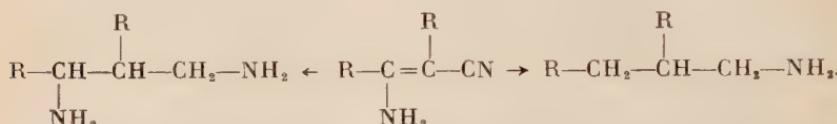


(28) TREIBS, MAYER et MADEJSKI, *Chem. Ber.*, 1954, **87**, 356.

(29) K. VON AUWERS, Th. BAHR et E. FRESE, *Ann.*, 1925, **441**, 68-100.

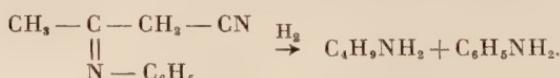
L'hydrogénéation totale de ces composés donne une même diamine-1-3 primaire-secondaire.

Appliquée aux β -iminonitriles non substitués, l'hydrogénéation catalysée par le Ni Raney a permis à Adkins et Whitman (27) d'obtenir simultanément des diamines primaires 1-3 et des amines primaires par hydrogénolyse :



Lazier et Howk (17) ont montré que l'emploi du Co Raney permet de diminuer l'importance de la réaction accessoire d'hydrogénolyse, si l'on opère en solution dans le méthanol et l'ammoniac liquide.

L'hydrogénéation catalytique des β -iminonitriles N-substitués conduit presque toujours à une scission de la molécule. Ainsi le phényl-imino-3 butyronitrile se coupe en aniline et butylamine :



Il nous était donc presque impossible d'hydrogénérer nos alcoyl (ou aryl) imino-2 cyanocyclopentanes par la voie catalytique, qui, avec l'imino-2 cyanocyclopentane, nous permettait d'obtenir si aisément la diamine bi-primaire. Restait l'hydrogénéation chimique appliquée par Bruylants (30) aux amino-3 nitriles, et par Mousseron (31) à l'imino-2 cyanocyclohexane décrit par von Auwers (29). Bien que l'hydrogénéation chimique par le sodium et l'alcool exige 50 molécules d'alcool et 15 atomes de sodium par molécule d'iminonitrile, nous ne pouvions éviter autrement la scission de la molécule.

Nous avons alors préparé, en nous bornant à quelques types seulement, les diamines-1-3 primaires-secondaires, avec des rendements de 65 à 80 p. 100. L'abaissement des rendements est dû, dans certains cas, à la formation de cyanure de sodium ; et, de plus, la formation intermédiaire du dérivé sodé de la diamine rend son extraction beaucoup plus pénible qu'en phase catalytique, puisque dans ce dernier cas il suffit de laisser reposer le nickel ou le cobalt métallique, puis de filtrer avant de distiller.

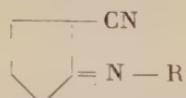
Les diamines obtenues sont liquides et difficiles à identifier par des dérivés nettement cristallisés. Seuls, les bipicrates, lents à se former, ont été utilisés pour caractériser ces diamines.

(26) BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1923, **32**, 256.

(31) MOUSSERON et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 368.

Partie expérimentale.

I. Préparation des imino-2 cyanocyclopentanes. — A. Alcoylimino-2 cyanocyclopentanes :



Éthylimino-2 cyanocyclopentane : $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). — Dans un ballon de 250 cm^3 muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, et refroidi dans la glace, on introduit $4,95 \text{ g}$ ($M/10 + 10 \text{ p. } 100$) d'éthylamine en solution dans le benzène. On ajoute alors, en 15 minutes, goutte à goutte, et en agitant, $10,9 \text{ g}$ ($M/10$) de cyano-2 cyclopentanone dissoute dans 50 cm^3 de benzène anhydre. Des cristaux blancs se forment, tandis qu'un échauffement important se produit. Le contenu du ballon se prend en masse.

On chauffe à reflux, au bain-marie bouillant pendant une heure ; puis on chasse la majeure partie du benzène. L'eau formée dans la réaction est entraînée par azéotropie, ainsi que l'excès d'éthylamine. Le benzène restant est chassé au bain-marie sous pression réduite.

Après refroidissement, les cristaux sont essorés sur verre fritté et lavés avec 5 cm^3 d'alcool, puis avec 5 cm^3 d'éther. Le filtrat et les eaux mères sont concentrés.

On obtient 13 g de produit pur ; $F : 56^\circ$ (inst.).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,20 ; H, 8,80 ; N, 20,10. — *Calc.* : C, 70,58 ; H, 8,82 ; N, 20,58.

Dans le tableau ci-dessous, nous rassemblons les points de fusion et analyses des alcoylimino-2 cyanocyclopentanes préparés.

R	Formule brute	Finst (Maq.)	Rendement p. 100	Analyse					
				C p. 100		H p. 100		N p. 100	
				Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}- \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$	62°	98	72,40	72,00	9,15	9,33	18,70	18,66
$n - \text{C}_2\text{H}_{13}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2$	39°	98	74,95	74,98	10,60	10,42	14,40	14,58
$- \text{C}_8\text{H}_{11}$ (cyclohexyl)	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2$	108°	Quant.	74,5	75,79	9,55	9,47	13,95	14,74

B. ARYLIMINO-2 CYANOCYCLOPENTANES :



PHÉNYLIMINO-2 CYANOCYCLOPENTANE ($C_{12}H_{12}N_2$) $R = H$.

a) *A partir de l'imino-2 cyanocyclopentane.* — Dans un ballon à deux tubulures, de 250 cm³, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre plongeant dans la masse réactionnelle, on introduit 10,8 g (M/10) d'imino-2 cyanocyclopentane et 10,2 g (M/10 + 10 p. 100) d'aniline fraîchement rectifiée. Le réfrigérant à reflux est muni d'un tube à dégagement relié à un absorbeur contenant 100 cm³ d'eau distillée.

On chauffe progressivement le ballon jusqu'à 150°. La masse fond et moussé, tandis qu'un abondant dégagement d'ammoniac se produit. La température est maintenue à 150° jusqu'à cessation de ce dégagement. Pendant toute l'opération on entraîne l'ammoniac formé, par un lent courant d'azote.

Au bout de 3 heures, 96 p. 100 de la quantité théorique d'ammoniac ont été libérés. Le contenu du ballon encore chaud, est alors versé dans une grande capsule. Au refroidissement, le liquide noirâtre se prend en masse cristalline. Les cristaux sont broyés, puis solubilisés dans l'alcool bouillant, et décolorés par le noir animal.

Après 6 ou 7 recristallisations et décolorations, on recueille 9 g de paillettes jaune clair ; F : 107°. Rendement : 45 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,15 ; H, 6,80 ; N, 14,80. — Calc. : C, 78,26 ; H, 6,52 ; N, 15,21.

b) *A partir de la cyano-2 cyclopentanone.* — Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 10,9 g (M/10) de cyano-2 cyclopentanone, et 9,3 g (M/10) d'aniline fraîchement rectifiée. Un léger échauffement se manifeste. On porte au bain d'huile et élève progressivement la température de ce bain jusqu'à 150°. A cette température, l'eau libérée dans la réaction commence à refluer. Le bain d'huile est maintenu à 150° pendant 1 heure.

Au refroidissement, le contenu du ballon cristallise. On redissout alors les cristaux à chaud, dans le minimum d'alcool absolu. Après refroidissement, on recueille sur verre fritté, 15,95 g de produit pur ; F : 107° (inst.). Les eaux mères, additionnées de leur volume d'eau, laissent précipiter 2,1 g de cristaux légèrement jaunes.

Par décoloration au noir animal et recristallisation, on recueille 1,61 g d'un produit que l'on joint à la première fraction.

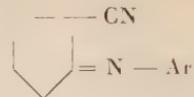
Le rendement total est de 95 p. 100.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les points de fusion

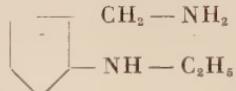
Ar	Formule brute	Finist (Maq.)	Rendement p. 100	Analyse					
				C p. 100		H p. 100		N p. 100	
				Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.
Phényl	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	107	95	78,05	78,26	6,75	6,52	15,40	15,21
Tolyl { ^o ^m ^p	C ₁₃ H ₁₄ N ₂	102 117 119,5	94 96 98	77,95 79,90 78,25	78,78 — —	7,05 8,10 7,30	7,07 — —	14,40 14,25 13,60	14,14 — —
Naphyl { ^o ^p	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	121 —	96 90	81,60 81,90	82,05 —	6,25 6,00	5,98 —	12,30 11,70	11,96 —
Méthoxyphényl { ^o ^m ^p	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O	48 100 122,5	Quant. 78 Quant.	73,10 74,35 72,40	72,90 — —	6,80 6,55 6,50	6,54 — —	12,80 13,10 12,90	13,08 — —
Bromophényl { ^o ^p	C ₁₂ H ₁₁ N ₂ Br	119,5 —	Quant. Quant.	55,05 54,80	54,75 —	4,35 4,40	4,18 —	10,65 10,65	10,64 —
Carboxyphényl (*) { ^o ^p	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂	172 235	Quant. Quant.	67,50 68,45	68,42 —	5,50 5,30	5,26 —	12,75 11,15	12,28 —
<i>o</i> -carbonéthoxyphényl	C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₂	89	98	69,40	69,42	5,85	5,78	11,55	11,57
<i>p</i> -carbéthoxyphényl	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂	128	99	70,15	70,30	6,45	6,25	9,90	10,90
<i>p</i> -diméthylaminophényl	C ₁₄ H ₁₇ N ₃	180	Quant.	74,95	74,91	8,15	7,49	18,30	18,50

(*) Ces produits peuvent être dosés, en solution alcoolique, par la soude N/10 en présence de rouge de méthyle.

et les analyses des divers arylimino-2 cyanocyclopentanes préparés à partir de la cyano-2 cyclopentanone :



II. Hydrogénéation des imino-2 cyanocyclopentanes. — ÉTHYLAMINO-2 AMINOMÉTHYLCYCLOPENTANE ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2$) :



13,6 g d'éthylimino-2 cyanocyclopentane, en solution dans 200 cm³ d'alcool absolu sont mis dans un ballon d'un litre à deux tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux terminé par un tube à dégagement barbotant dans l'acide chlorhydrique.

On ajoute, en 1 heure, 34 g de sodium par fractions de 5 g. La réaction est très vive. Pendant la réduction, il se dégage un peu d'éthylamine.

On chauffe à reflux pendant 1 heure, puis on détruit par 100 cm³ d'eau et reprend par 100 cm³ d'éther. On décante, lave la couche éthérée avec 50 cm³ d'eau, puis ajoute 100 cm³ d'éther pour relarguer le maximum d'eau, et décante. Cette opération est recommandée 3 fois. On chasse les solvants sous pression normale, puis distille sous 13 mm.

On recueille :

Quelques gouttes au-dessous de 80°	Fraction I
3 g de 80° à 90°	Fraction II
9 g de 90° à 100°	Fraction III

Les fractions II et III, réunies et mises en solution dans l'éther, sont séchées sur SO_4Na_2 calciné. Par rectification sous 12 mm on recueille :

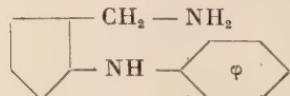
1 g au-dessous de 92°,
9,3 g à 92°-93°

Le rendement, calculé par rapport à l'éthylimino-2 cyanocyclopentane est de 65 p. 100.

n_D^{12} : 1,4788 ; d_4^{12} : 0,929. R. M. : tr. : 43,34 ; cal. : 43,97.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,65 ; H, 12,65 ; N, 19,75. — Calc. : C, 67,60 ; H, 12,67 ; N, 19,72.

PHÉNYLAMINO-2 AMINOMÉTHYLCYCLOPENTANE ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2$) :



Dans un ballon de 3 litres à deux tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 36,8 g (M/5) de phénylimino-2 cyanocyclopentane en solution dans 300 cm³ d'alcool absolu. On introduit alors 35 g de sodium par fractions de 5 g en 1/4 d'heure. On maintient 1 heure à reflux après la fin de l'addition du sodium, et on ajoute peu à peu 250 cm³ d'eau. On décante, puis on reprend la couche supérieure par 250 cm³ d'eau. On ajoute 100 cm³ d'éther et on décante à nouveau. On ajoute encore 100 cm³ d'éther pour relarguer les dernières traces d'eau.

On chasse les solvants sous pression normale, puis on distille sous 12 mm. On recueille après quelques gouttes au-dessous de 175°, 24,5 g de 175° à 180° (Rdt : 65 p. 100).

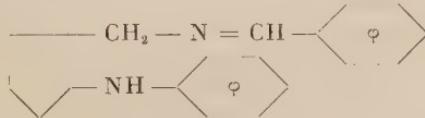
On rectifie ensuite sous 19 mm et recueille 22 g de 187° à 190°. En définitive le rendement en diamine atteint donc 58 p. 100. Les constantes et l'analyse sont effectuées sur cette dernière fraction.

n_D^{13} : 1,5785 ; d_4^{13} : 1,053. R. M. : tr. : 59,93 ; calc. : 59,97.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,10 ; H, 9,65 ; N, 14,50. — Calc. : C, 75,78 ; H, 9,47 N, 14,73.

Purification du produit. — On chauffe à reflux le produit brut avec ClH concentré, et on entraîne à la vapeur une partie de la solution. Le résidu est repris à la soude 10 N. On extrait à l'éther, et, après avoir chassé le solvant, on distille. E₁₃ : 178°-180°.

Dérivés du phénylamino-2 aminométhylcyclopentane. Benzylidène imine (C₁₉H₂₂N₂) :



12 g de phénylamino-2 aminométhylcyclopentane sont ajoutés à 7 g d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillé en solution dans 100 cm³ de benzène anhydre. Un léger échauffement se produit, tandis qu'apparaît un trouble blanc qui s'accentue peu à peu. On chauffe 1/2 heure à reflux ; on chasse le benzène et l'eau formée sous pression normale, puis on distille le résidu. On recueille 15 g d'imine passant de 240° à 245° sous 12 mm. Rendement : 84,3 p. 100.

Par rectification, on isole un produit pur :

E₁₁ : 243°-245° ; n_{D}^{13} : 1,5995 ; d_4^{13} : 1,062. R. M. : tr. : 89,46 ; calc. : 89,28.

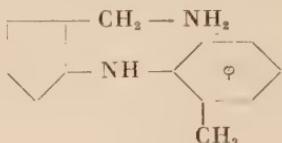
Anal. (Kjeldahl) : Tr. p. 100 : N, 10,03. — Calc. : N, 10,07.

Bipicrate (C₂₄H₂₄N₈O₁₄). — 0,95 g (M/200) de phénylamino-2 aminométhylcyclopentane, en solution dans 10 cm³ d'alcool absolu, est

additionné d'une solution bouillante de 2,3 g (M/100) d'acide picrique dans 20 cm³ d'alcool. Le bipierate cristallise au bout de 2 mois. F : 172°-173°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 44,10 ; H, 3,80 ; N, 16,85. — Calc. : C, 44,40 ; H, 3,71 ; N, 17,20.

o.TOLUYLAMINO-2 AMINOMÉTHYLCYCLOPENTANE (C₁₃H₂₀N₂) :



Dans un ballon de 3 litres à 2 tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 35 g d'*o*.toluylimino-2 cyanocyclopentane et 250 cm³ d'alcool. Après dissolution de l'imidonitrile, on ajoute, en 10 minutes, 40 g de sodium par fractions de 5 g. La réaction est vive. On termine la dissolution du sodium par chauffage à reflux pendant 1 heure.

Après refroidissement, on reprend avec précaution par 200 cm³ d'eau. On décante et on chasse 100 cm³ d'alcool par distillation. On additionne le résidu de 100 cm³ d'eau, puis de 100 cm³ d'éther ; on décante à nouveau. On recommence l'opération deux ou trois fois. On concentre à 100 cm³ la couche organique. Si l'eau se sépare, on la décante, et on ajoute 50 cm³ d'éther ; on sèche sur CO₃K₂ pendant 10 heures et on distille sous 24 mm.

On recueille 29 g d'un produit bouillant de 193° à 200° (Rdt : 80 p. 100).

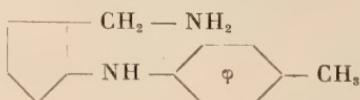
Après rectification, le produit distille de 189° à 191° sous 16 mm.

*n*_D¹³ : 1,5693 ; *d*₄¹³ : 1,030. R. M. : tr. : 64,87 ; calc. : 64,59.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,50 ; H, 9,90 ; N, 13,75. — Calc. : C, 76,47 ; H, 9,80 ; N, 13,72.

Il ne nous a pas été possible de former le bipierate de cette diamine.

p.TOLUYLAMINO-2 AMINOMÉTHYLCYCLOPENTANE (C₁₃H₂₀N₂) :



Dans un ballon de 3 litres muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 35 g de *p*.toluylimino-2 cyanocyclopentane et 250 cm³ d'alcool absolu. On ajoute alors, en 10 minutes, 40 g de sodium par fractions de 5 g. La réaction doit être menée rapidement. On achève la dissolution du sodium en chauffant 1/2 heure à reflux. On reprend par 100 cm³ d'eau et on agit comme précédemment.

On recueille, à la distillation, 28 g d'un liquide bouillant à 187°-188° sous 13 mm (Rdt : 78 p. 100).

n_D^{24} : 1,5669 ; d_4^{24} : 1,027 ; R. M. : tr. : 64,85 ; calc. : 64,59.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,25 ; H, 10,05 ; N, 13,75. — Calo. : C, 76,47 ; H, 9,80 ; N, 13,72.

BIPICRATE DU *p*.TOLUYLAMINO-2 AMINOMÉTHYL CYCLOPENTANE ($C_{25}H_{26}N_8O_{14}$). — 1,02 g (M/200) de diamine dissoute dans 5 cm³ d'alcool absolu est additionné de 2,30 g (M/100) d'acide pierique en solution dans 25 cm³ du même solvant. Au bout de 3 mois, le bipicrate cristallise. F : 124°.

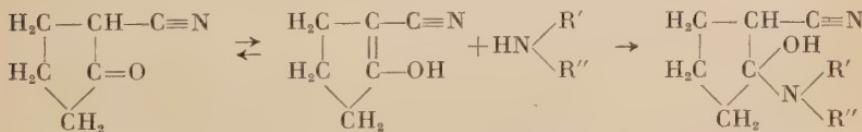
Anal. : Tr. p. 100 : C, 46,05 ; H, 4,50 ; N, 16,65. — Calo. : C, 45,32 ; H, 3,93 ; N, 16,92.

CHAPITRE II

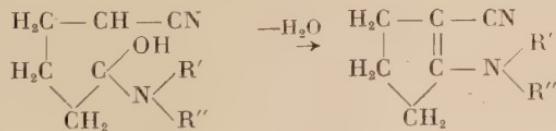
Préparation de diamines-1-3 primaires-tertiaires.

Cette préparation peut être schématisée en 3 opérations successives :

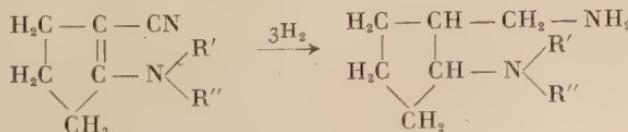
— Addition des amines secondaires sur la cyano-2 cyclopentanone avec formation d'hydroxy-2 amino-2 cyclopentenonitriles :



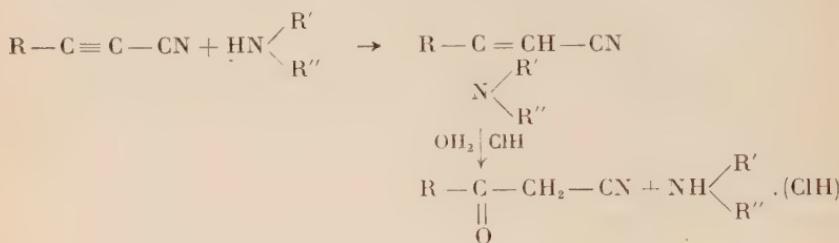
— Déshydratation des hydroxyaminonitriles en dialcoylamino-2 cyclopentène- Δ_1 nitriles :



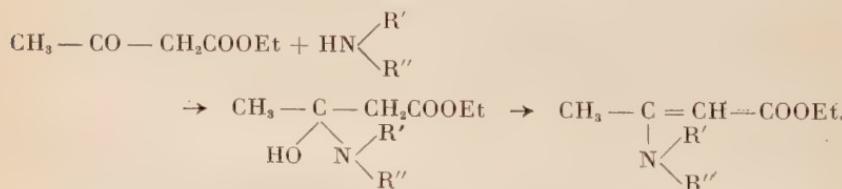
— Hydrogénéation chimique des aminoacyclopentènenitriles en diamines :



1^o La structure des amino-2 cyclopentène-Δ₁ nitriles rappelle celle des amino-3 acrylonitriles étudiés par Moureu et Lazennec (¹⁹) qui préparent ces derniers par addition des amines secondaires aux nitriles α-acéténiques. Leur hydrolyse acide aboutit à un nitrile β-cétonique avec régénération de l'amine secondaire :



Il était intéressant de renverser le sens de cette réaction et d'obtenir des énaminos stables par action de l'amine secondaire sur les nitriles β-cétoniques. Cette voie semblait peu sûre depuis les travaux de Bouveault (¹¹) sur le méthyl-2 propionylacetonitrile. En effet, Bouveault différenciait les amines primaires des amines secondaires, par l'inaptitude de ces dernières à se condenser avec le nitrile β-cétonique. Mais Descombes (³³), en substituant au nitrile β-cétonique, l'ester β-cétonique n'observait plus la même inactivité des amines secondaires. Avec l'acétylacétate d'éthyle, l'addition est relativement facile, et le produit formé se déshydrate presque spontanément :



Cette condensation, appliquée déjà à divers groupes de cétones par C. Mannich et H. Davidsen (³⁴) et par F. E. Heyl et H. E. Herr (³⁵), aboutit également aux amines tertiaires vinyliques. Dans le dernier cas, la réaction est utilisée pour bloquer le groupement carbonyle. J.-J. Panouse et C. Sannié (³²) préparent ainsi certaines énaminocétones dérivées de la méthyl-2 cyclopentanedione-1-3.

Nous avons voulu faire réagir les amines secondaires de toute série

(³²) J.-J. PANOUSE et C. SANNIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, **40**, 1374.

(³³) C. DESCOMBES, *Ann. Chim.*, 1932, **47**, 81.

(³⁴) C. MANNICH et H. DAVIDSEN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1936, **69**, 2106.

(³⁵) F. E. HEYL et H. E. HERR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3627 ; 1953, **75**, 1918.

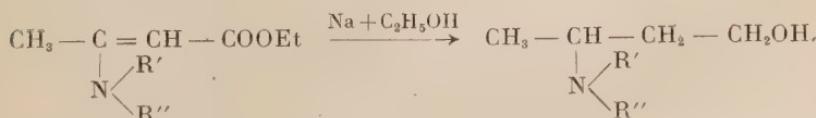
sur la cyano-2 cyclopentanone. Nous n'avons eu aucune difficulté avec les amines aliphatiques, cycliques et arylaliphatiques : mais il nous a été impossible de condenser les amines secondaires aryliques.

L'amine et le nitrile β -cétonique sont mélangés en quantités équimoléculaires ; il se produit, surtout en série aliphatique, un échauffement notable qu'il faut modérer par un bain d'eau glacée. Le produit d'addition cristallisé est généralement instable ; il se déhydrate en reprenant la température ambiante et donne naissance à l'aminocyclopentène nitrile. On chauffe ensuite de 1 à 5 heures au bain-marie, et l'eau de déshydratation est éliminée par azéotropie avec le benzène. L'énamine est alors distillée sous pression réduite.

Nous avons constaté, dans notre travail, deux exceptions à cette règle de déshydratation, exceptions qui permettent d'en prévoir d'autres. Le produit d'addition de la diisopropylamine, sur la cyano-2 cyclopentanone, est relativement stable à froid, même en présence d'agents déshydratants les plus variés ; chauffé, il se décompose en libérant la diisopropylamine et la cyano-2 cyclopentanone. Le condensat de la diecylohexylamine avec le même nitrile β -cétonique est encore plus stable et ne se décompose pas encore à 150°. Il ne semble pas que la basicité des amines mises en jeu puisse intervenir, les pK étant très proches de celui de la *n*-dibutylamine ($pK = 11,25$) qui suit la règle générale. Tout au plus peut-on envisager l'influence de l'empêchement stérique sur la facilité de déshydratation.

Il est intéressant de rapprocher de ces résultats ceux décrits par J.-J. Panouse et C. Samnié (32) à propos du condensat de la diéthylamine et de la méthyl-2 cyclopentanedione-1-3. Ce produit présente la même impossibilité de déshydratation et la même instabilité que l'adduct de la diisopropylamine et de la cyano-2 cyclopentanone.

2^o Nous avons donné, dans la première partie de notre travail, les raisons qui ont orienté notre choix vers l'hydrogénéation chimique des N-iminonitriles, de préférence à l'hydrogénéation catalytique. Les mêmes raisons sont valables pour la transformation des dialcoyl (ou alcoyl aryl) amino-2 cyclopentène- Δ_1 nitriles, en diamines-1-3 primaires-tertiaires cyclopentaniques. La méthode d'hydrogénéation par le sodium et l'alcool qui a permis à J. Descombes (33) de réduire les dialcoylamino-crotonates d'éthyle en amino-alcohols, avec des rendements de 50 p. 100, est applicable ici. Quelques modifications sont nécessaires pour améliorer les rendements :



La réduction en diamine cyclopentanique, sans être exempte des

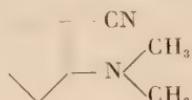
phénomènes d'hydrogénolyse du groupement — CN qui se sépare de la molécule à l'état de cyanure de sodium et du radical dialecoylamino qui redonne l'amine secondaire, peut, grâce à une moindre solubilité de la diamine dans l'eau, atteindre des rendements variant de 60 à 95 p. 100, suivant la nature et la masse des radicaux de l'amine primitive.

Les diamines obtenues ont une basicité comparable à celle de la potasse. Il faut donc admettre la formation d'un hydrate de diamine lorsqu'on évalue cette basicité en présence d'eau. Mais, à l'état libre, les diamines sont très stables, et nous avons pu distiller les premiers termes sous pression normale.

Partie expérimentale.

I. Préparation des amino-2 (*N*-disubstitués) cyclopentène- Δ_1 nitriles. —

DIMÉTHYLAMINO-2 CYCLOPENTÈNE- Δ_1 NITRILE ($C_8H_{12}N_2$) :



Dans un ballon de 750 cm³ muni d'un bon réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on introduit 60,6 g de cyano-2 cyclopentanone en solution dans 200 cm³ de benzène.

Le mélange est refroidi dans la glace fondante, puis on ajoute goutte à goutte, en maintenant la température inférieure à 15°, 25 g de diméthylamine anhydre en solution dans 100 cm³ de benzène.

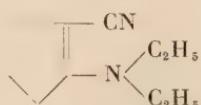
Au fur et à mesure de l'addition d'amine, le contenu du ballon se prend en une masse de cristaux blancs (F : 56°). On laisse le ballon et son contenu reprendre la température ambiante pendant 2 heures, puis on porte 1 heure 1/2 au bain-marie bouillant.

Il se forme deux couches ; l'eau libérée est entraînée azéotropiquement en chassant le benzène.

Le résidu est ensuite distillé sous pression réduite. On recueille, sous 18 mm, quelques gouttes à une température inférieure à 153°, puis 73 g d'un produit incolore bouillant à 153°-154° et cristallisant spontanément. F : 31° (Rdt : 90 p. 100).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,40 ; H, 8,65 ; N, 20,75. — *Cale.* : C, 70,59 ; H, 8,82 N, 20,59.

DIÉTHYLAMINO-2 CYCLOPENTÈNE- Δ_1 NITRILE ($C_{10}H_{16}N_2$) :



Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 55 g de cyano-2 cyclopentanone (M/2), et, au moyen d'une ampoule à brome, 36 g de diéthylamine pure (M/2). L'amine est ajoutée goutte à goutte en refroidissant le mélange dans la glace. Un échauffement notable a lieu : la température intérieure est maintenue pendant toute l'addition en dessous de 20°. Le mélange se prend en une masse cristalline, F : 88° (déc.) que l'on chauffe ensuite 1 heure au bain-marie bouillant. On chasse l'eau formée par distillation azéotropique avec du benzène, et on distille le résidu sous pression réduite. On recueille sous 24 mm :

quelques gouttes à une température inférieure à 165°,
70 g de 165° à 170°,
3 g au-dessus de 170°.

La fraction 165°-170°, mise en solution dans 100 cm³ d'éther anhydre, est séchée pendant 48 heures sur potasse fondue, filtrée, puis distillée. Après élimination du solvant on recueille sous 15 mm :

quelques gouttes à une température inférieure à 161°,
68 g bouillant à 161°.

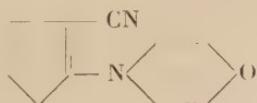
Une très faible quantité de produits résineux reste dans le ballon.

Le diéthylamino-2 cyclopentène-Δ₁ nitrile se présente sous forme d'un liquide incolore jaunissant à la lumière ; E₁₅ : 161°.

*n*_D²⁴ : 1,5330 ; *d*₄¹⁴ : 0,985. R. M. : tr. : 51,53 ; calc. : 50,23. Δ R. M. : 1,3σ (*).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,30 ; H, 9,60 ; N, 17,55. — Calc. : C, 73,17 ; H, 9,76 ; N, 17,07.

MORPHOLINYL-2 CYCLOPENTÈNE-Δ₁ NITRILE (C₁₀H₁₄N₂O) :



Dans un ballon de 500 cm³ contenant 55 g (M/2) de cyano-2 cyclopentanone et 100 cm³ de benzène anhydre, on introduit progressivement, au moyen d'une ampoule à brome, 44,5 g (M/2) de morpholine séchée sur potasse fondue. La température s'élève progressivement, et il se forme d'abondants cristaux. En fin d'addition, de l'eau se sépare. On

(*) Pour tous les produits liquides, l'exaltation de la R. M. varie de 1,3 à 2,0. Elle semble due au système conjugué $\text{N}=\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$. PéliSSier⁽²⁶⁾ note une exaltation de 2,99, à propos du pipéridinyl-3 crotonate d'éthyle, et de 3,48 pour le diéthylaminocrotonate d'éthyle.

⁽²⁶⁾ J. PÉLISSIER, *C. R. Acad. Sciences*, 1956, 243, 851.

porte au bain-marie bouillant pendant 1 heure, et on distille l'azéotrope eau-benzène. On recueille sous 19 mm :

87 g de 202° à 203°,
2 g, au-dessus de 203°.

Rendement brut : 96,5 p. 100.

Par refroidissement, après surfusion assez longue, le produit cristallise en aiguilles fondant à 36°.

Liquide en surfusion : n_D^{23} : 1,5525.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,20 ; H, 7,65 ; N, 16,05. — Calc. : C, 67,41 ; H, 7,86 ; N, 15,73.

PIPÉRIDINYL-2 CYCLOPENTÈNE- Δ_1 NITRILE ($C_{11}H_{16}N_2$) :



Dans un ballon de 50 cm³ contenant 10,9 g (M/10) de cyano-2 cyclopentanone, on introduit 9,46 g de pipéridine sèche (M/10 + 10 p. 100). Il se produit un vif échauffement. Par distillation sous 22 mm, on recueille deux fractions :

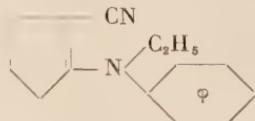
8 g de 170° à 185°	Fraction I
9 g de 185° à 195°	Fraction II

Le rendement brut calculé sur ces deux fractions est de 97 p. 100. Les fractions I et II sont réunies et séchées 15 jours sur potasse fondue. Après rectification, on recueille, sous 14 mm, 15 g de pipéridinyl-2 cyclopentène- Δ_1 nitrile bouillant à 188°. Le rendement en produit pur s'élève à 85 p. 100.

n_D^{17} : 1,5583 ; d_4^{17} : 1,043. R. M. : tr. : 54,41 ; calc. : 51,81 ; Δ R. M. : 2,60.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,05 ; H, 9,00 ; N, 15,70. — Calc. : C, 75,00 ; H, 9,09 ; N, 15,91.

N-ÉTHYLANILINO-2 CYCLOPENTÈNE- Δ_1 NITRILE ($C_{14}H_{16}N_2$) :



Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit, sans qu'il se produise d'échauffement notable, 24 g (M/5) d'éthylaniline et 22 g (M/5) de cyano-2 cyclopentanone. On chauffe ensuite 1 heure 1/2 à reflux. L'eau qui se sépare sous forme de gouttelettes est

entraînée azototropiquement par un mélange benzene-méthanol 1/1 et séparateur de Dean et Stark. La réaction est terminée sous pression stabilisée et l'on recueille, sous 25 mm Hg, 0,2 g d'additif, fondant à température élevée, et cristallisant à la longue. $F: 350^\circ$.

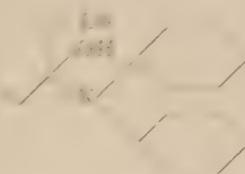


Le coefficient de transformation est de 94 p. cent et le rendement par rapport à l'éthylaniline transformée : 96 p. cent.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,70 ; H, 7,99 ; N, 13,20. — *Calc.* : C, 79,26 ; H, 7,53 ; N, 13,21.

II. Préparation de dialcoyl amino-2 hydroxy-2 cyclopentanenitriles.

— DICYCLOHEXYLAMINO-2 HYDROXY-2 CYCLOPENTANENITRILE.
(C₁₈H₃₀N₂O) :



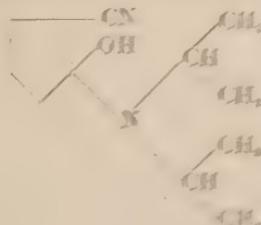
4,4 g M 25 de cyan-2 cyclopentène sont dissous dans 10 ml de benzène et refroidis dans une glace étanche. On ajoute alors 7,25 g M 25 de di-2-cyclohexylamine dans le même solvant. L'addition est suivie par la dissolution de 1,5 g de cyanure d'ammonium dans 10 ml de benzène et ajouté peu à peu après recristallisation dans le benzène jusqu'à épuisement de l'addition.

On recueille 1,5 g de cyan-2 hydroxy-2 cyclopentanenitrile. Après concentration des eaux, on obtient 0,5 g de produit purifié.

Par chauffage prolongé en tube avec 10% de zinc, on obtient hexylamino-2 cyclopentène-Δ₁ nitrile.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,65 ; H, 10,49 ; N, 9,60. — *Calc.* : C, 75,08 ; H, 10,36 ; N, 9,65.

DIMETHYLAMINO-2 HYDROXY-2 CYCLOPENTANENITRILE.



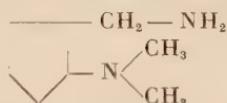
10,1 g ($M/10$) de diisopropylamine pure et sèche, en solution dans 25 cm³ de benzène sont additionnés goutte à goutte à une solution refroidie dans l'eau glacée de 10,9 g de cyano-2 cyclopentanone dans la même quantité de solvant. Il se produit une réaction assez vive : on empêche la température de s'élèver au-dessus de 20° par addition de glace au bain réfrigérant.

Il y a prise en masse, puis on abandonne 2 heures à température ambiante, et on chauffe 1 heure au bain-marie à 50°. Après refroidissement, les cristaux incolores formés sont filtrés sur verre fritté et essorés. F : 68° (inst.).

Le produit se décompose très vite. On sèche sous vide sur potasse fondue ; les cristaux se colorent progressivement en rouge et se liquéfient en redonnant la cyano-2 cyclopentanone et la diisopropylamine. Les essais de déshydratation intramoléculaire par chauffage en solution benzénique et sur potasse fondue ont été infructueux. Après filtration et élimination du solvant, la distillation sous vide vers 50° provoque la décomposition déjà observée.

L'instabilité des cristaux nous a interdit toute analyse.

III. Hydrogénéation des amino-2 (*N*-disubstitués) cyclopentène- Δ_1 nitriles. — Diméthylamino-2 aminométhylcyclopentane ($C_8H_{18}N_2$) :



Dans un ballon de 2 litres à une tubulure, muni d'un bon réfrigérant à reflux, on introduit 15 g de diméthylamino-2 cyclopentène- Δ_1 nitrile ($M/10 + 10$ p. 100) fraîchement rectifié, et dissous dans 250 cm³ d'alcool absolu. Le mélange est porté au bain-marie à 50° et l'on introduit alors 15 g de sodium ($6 M/10 + 10$ p. 100), par portions de 2 g. L'addition est effectuée en 15 minutes. On porte alors au bain-marie bouillant pour achever l'attaque du sodium, puis, après refroidissement, on ajoute 100 cm³ d'eau. On agite énergiquement et décante la couche sodique inférieure qui se sépare. La couche supérieure est additionnée de son volume d'éther et l'eau qui se sépare est éliminée. La solution éthéro-alcoolique de diamine est concentrée par distillation au 1/10 de son volume, puis reprise par 100 cm³ d'eau, extraite à l'éther comme précédemment, séchée sur CO_3K_2 sec ou sur potasse fondue ; puis, après avoir chassé le solvant au bain-marie, on distille sous 21 mm. On recueille :

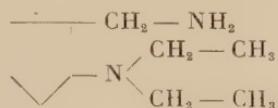
1 g	$t^o < 80^\circ$.	.	.	Fraction I
4 g	$80^\circ < t^o < 96^\circ$.	.	.	Fraction II
7 g	$96^\circ < t^o < 98^\circ$.	.	.	Fraction III
2 g	$t^o < 98^\circ$				

Les fractions II et III réunies et séchées sur KOH fondue sont rectifiées sous pression normale. On recueille 9 g de diamine bouillant à 198°-200° (Rdt : 58 p. 100).

n_D^{17} : 1,4782 ; d_4^{17} : 0,922. R. M. : tr. : 43,61 ; calc. : 44,30.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,80 ; H, 12,55 ; N, 19,70. — calc. : C, 67,60 ; H, 12,68 ; N, 19,72.

DIÉTHYLAMINO-2 AMINOMÉTHYLCYCLOPENTANE ($C_{10}H_{22}N_2$) :



Dans un ballon de 2 litres à 1 tubulure, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 33 g (M/5) de diéthylamino-2 cyclopentène- Δ_1 nitrile en solution dans 500 cm³ d'alcool absolu. On ajoute alors en 1/4 d'heure, 40 g de sodium (9 M/5) par portions de 2 à 3 g. L'addition de sodium terminée, on porte au bain-marie bouillant jusqu'à dissolution, puis on détruit, après refroidissement, par 200 cm³ d'eau. Après extraction suivant la méthode habituelle, on sèche sur CO_3K_2 calciné, chasse l'éther et l'alcool restants sous pression normale, puis distille sous 21 mm. On recueille ainsi 17 g de produit bouillant de 113° à 118°. Cette fraction est rectifiée sous pression normale. On recueille alors :

0,2 g, $t^0 < 218^\circ$,
16 g, $219^\circ < t^0 < 221^\circ$.

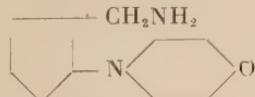
Par extraction à l'éther des couches aqueuses de la préparation, on recueille encore 5 g d'amine, ce qui porte le rendement à 21 g (62 p. 100).

La diamine séchée pendant 4 mois sur potasse fondue est rectifiée à nouveau.

$E_{760} : 221^\circ$; $n_D^{23} : 1,4721$; $d_4^{23} : 0,890$. R. M. : tr. : 52,85 ; calc. : 53,15.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,65 ; H, 12,95 ; N, 16,60. — Calc. : C, 70,50 ; H, 12,94 ; N, 16,47.

MORPHOLINYL-2 AMINOMÉTHYLCYCLOPENTANE ($C_{10}H_{20}N_2O$) :



Dans un ballon de 2 litres à une tubulure, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 35,6 g (M/5) de morpholinyl-2 cyclopentène- Δ_1 nitrile en solution dans 600 cm³ d'alcool absolu. On ajoute alors, par morceaux de 2 à 3 g, 69 g (3 M) de sodium, en 15 minutes. On porte à reflux en capsule chauffante pendant 1 heure, puis, après refroidissement,

ment, on ajoute 200 cm³ d'eau. On décante, on ajoute 300 cm³ d'éther, puis on décante à nouveau. On agite avec 100 cm³ d'eau et on ajoute 200 cm³ d'éther ; on décante à nouveau et sèche une nuit sur SO₄Na₂. On chasse alors les solvants et réduit le volume à 100 cm³. On reprend par 60 cm³ d'eau ; on décante ; on ajoute 100 cm³ d'éther ; on décante à nouveau, puis on ajoute 100 cm³ de benzène ; on décante alors la couche aqueuse qui se sépare, puis, après addition de 100 cm³ de benzène sec, on distille, sous pression normale, l'éther, l'alcool, l'eau et le benzène. On opère ensuite sous pression réduite et recueille :

3 g à une température inférieure à 80° sous 19 mm,
2 g entre 80° et 150° sous 19 mm,
19 g entre 150° et 160° sous 19 mm.

Une nouvelle extraction au benzène des couches aqueuses permet d'extraire 9 g de produit bouillant entre 150° et 160° sous 19 mm, ce qui porte le rendement brut à 28 g (76,3 p. 100).

Par rectification soignée sous 22 mm on isole :

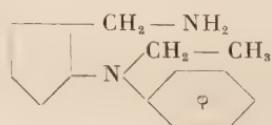
4 g à une température inférieure à 158°,
18 g bouillant à 158°,
3 g entre 158° et 165°
et 2 g environ à une température supérieure à 165°.

Constantes de la fraction E₂₂ : 158° :

n_D^{20} : 1,5020 ; d_4^{20} : 1,031. R. M. : tr. : 52,67 ; calc. : 52,98.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,10 ; H, 10,95 ; N, 14,75. — Calc. : C, 65,22 ; H, 10,87 ; N, 15,22.

ÉTHYL N-ANILINO-2 AMINOMÉTHYL CYCLOPENTANE (C₁₄H₂₂N₂) :



Dans un ballon de 2 litres à une tubulure, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 21,2 g (M/10) de N-éthylanilino-2 cyclopentène-Δ₁ nitrile, en solution dans 150 cm³ d'alcool absolu. On ajoute, en 15 minutes, 34,5 g (3 M/2) de sodium par morceaux de 2 à 3 g. Après les traitements habituels on chasse les solvants sous pression normale et on recueille sous 21 mm :

4 g à une température inférieure à 125° (I)
 (Cette fraction est constituée par de l'éthylaniline) (*).

13 g entre 125° et 195° (II)
 4 g à une température supérieure à 195° (III)

La fraction (II) est rectifiée sous 20 mm. On recueille alors :
 9 g distillant entre 190° et 191°.

On purifie cette fraction en faisant agir l'acide sulfurique à 25 p. 100 et en portant la solution obtenue 15 minutes à l'ébullition. Après refroidissement, elle est extraite à l'éther, on ajoute ensuite de la soude 10 N jusqu'à basicité. On extrait alors au benzène, sèche sur CO_3K_2 et distille.

Après élimination du solvant, on recueille sous 18 mm 6 g de N-éthylanilino-2 aminométhylcyclopentane. E_{18} : 188°-190°.

Le rendement en produit pur, calculé par rapport à cette fraction, est de 27,5 p. 100.

n_D^{19} : 1,5652 ; d_4^{19} : 1,023. R. M. : tr. : 69,42 ; calc. : 68,41.

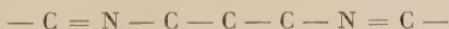
Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,05 ; H, 10,00 ; N, 13,25. — Calc. : C, 77,06 ; H, 10,09 ; N, 12,85.

CHAPITRE III

Préparation de diamines-1-3 bisecondaires.

L'hydrogénéation chimique des nitriles conduit, nous l'avons vu, aux amines primaires, et celle des imines substituées aux amines secondaires. La voie normale d'obtention des diamines-1-3 bisecondaires consistera donc à hydrogénérer des diimines substituées 1-3.

Ces diimines-1-3 de type :

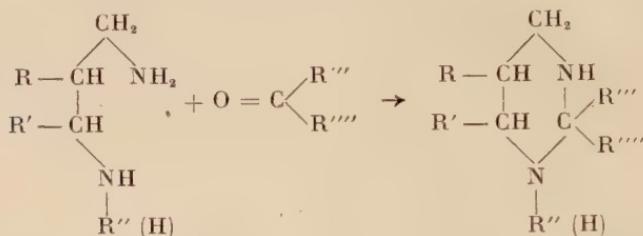


peuvent être préparées par action d'aldéhydes ou de cétones sur les diamines-1-3 biprimaires. Mais, des travaux ont montré que le résultat de la condensation est fonction de la configuration spatiale de ces diamines.

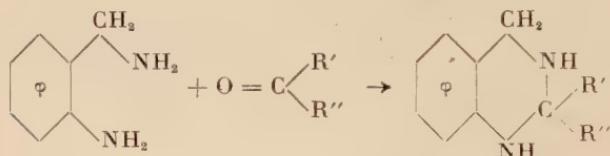
(*) La présence d'éthylaniline, lors de la première distillation, indique une hydrogénolyse de la liaison $\text{CH} \cdots \text{N}^{\text{Et}} \begin{cases} \text{Et} \\ \varphi \end{cases}$, fait déjà rencontré et signalé dans la préparation des diamines primaires-secondaires.

nes, et que la formation de l'hexahydropyrimidine est prépondérante en bien des cas.

Ainsi, Riebsomer et Morey (37), Bergmann et ses collaborateurs (38), traitant les diamines aliphatiques-1-3, soit biprimaires, soit primaires-secondaires, par des aldéhydes ou des cétones, isolent les dérivés hexahydropyrimidiniques correspondants :



Avec l'*o*-aminobenzylamine, Busch et Dietz (39) observent la même cyclisation avec les composés carbonylés aliphatiques :



En série acyclique, le principe de la liaison mobile semble permettre en général la cyclisation attendue, bien que Surrey (40) ait pu obtenir des amino-imines avec des diamines-1-3 primaires-secondaires :



En série aromatique, la planéité du cycle permet encore la cyclisation.

Mais en série alicyclique, le problème n'est pas si aisément résolu. La configuration *trans*-cyclanique semble s'opposer à la cyclisation en hexahydropyrimidines, et favoriser la production de diimines, tandis que la configuration *cis* n'apporte plus les mêmes restrictions à la cyclisation.

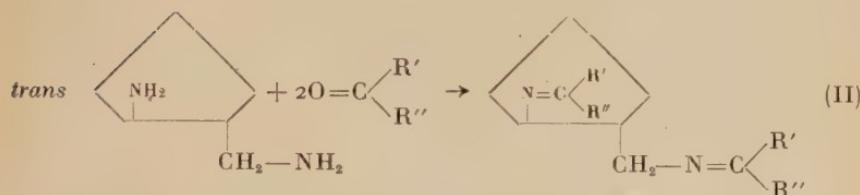
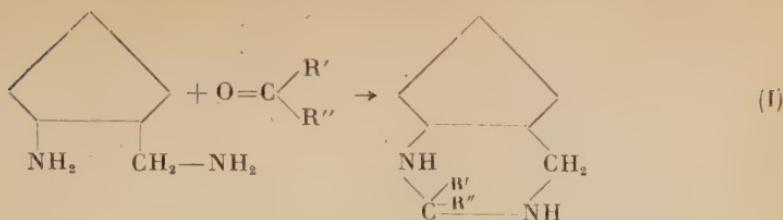
L'aminométhyl-2 aminocyclopentane que nous avons obtenu par hydrogénéation de l'imino-2 cyanocyclopentane pourra, suivant sa structure, donner les deux réactions :

(37) J. L. RIEBSOMER et G. H. MOREY, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 245.

(38) BERGMANN et coll., *J. Org. Chem.*, 1948, **13**, 353.

(39) M. BUSCH et C. DIETZ, *J. prakt. Chem.*, 1895, **53**, 414.

(40) A. R. SURREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3105 ; A. R. SURREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3354.



Les travaux que nous exposons permettent de mettre en évidence la production de diimines (II), et nous font conclure, par conséquent, à la configuration *trans* de l'aminométhyl-2 aminocyclopentane.

Dans la condensation en quantités équimoléculaires du dérivé carbonylé et de la diamine, on récupère 50 p. 100 de la diamine de départ, et on isole un produit qui s'hydrolyse facilement en redonnant l'aldéhyde ou la cétone et la diamine. Cette hydrolyse est très facile : elle a lieu en milieu hydroalcoolique lorsque l'on tente de faire le picrate de l'hexahydropyrimidine normalement attendue. Le picrate obtenu, quel que soit le dérivé carbonylé condensé, est celui de l'aminométhyl-2 aminocyclopentane. L'analyse de l'imine prouve la condensation de deux molécules du produit carbonylé avec une molécule de la diamine, et en effectuant la condensation dans ces proportions (2/1), on obtient, avec des rendements quantitatifs, la diimine.

L'aminométhyl-2 aminocyclopentane possède donc la configuration *trans*-cyclanique, qui explique ainsi l'impossibilité de la cyclisation pyrimidinique. Il faut donc admettre que les dérivés *trans*-cyclopentaniques sont formés par hydrogénéation des dérivés *o*-disubstitués du cyclopentène, tandis que la rupture d'un cycle accolé à celui du cyclopentane donne un produit de configuration *cis*. C'est le cas du *cis*-aminométhyl-2 cyclopentanol provenant de la décyclisation réductrice de l'oxazolidone correspondante, et du *cis*-éthyloïque-2 cyclopentanecarboxylique obtenu par oxydation de la bicycloocténone.

Pour obtenir les diimines avec les meilleurs rendements, nous avions le choix entre deux méthodes que nous avons utilisées suivant les besoins de l'expérience.

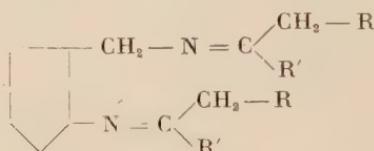
La méthode décrite par Tiollais (41) consiste à mettre l'aldéhyde et l'amine en contact en solution benzénique et à éliminer l'eau formée par

(41) TIOLLAIS, *Thèse Paris*, 1944, 23.

addition de KOH fondue anhydre. La réaction est lente, mais les rendements sont excellents avec les aldéhydes peu volatils et difficilement polymérisables. La méthode peut d'ailleurs, maintenant, être appliquée aux cétones.

La deuxième méthode, mise au point par Riebsomer⁽³⁸⁾ dans la préparation des hexahydropyrimidines, consiste à chauffer à reflux l'amine et le composé carbonylé en solution benzénique, et à éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation par distillation azéotropique dans un appareil de Dean et Starck. Les rendements sont également très bons, mais cette méthode semble plus pratique d'application avec les aldéhydes et les cétones à point d'ébullition assez élevé.

Les diimines que nous avons obtenues sont des produits apparemment peu stables, particulièrement lorsqu'elles possèdent un groupement CH_2- en α du C de la liaison azométhénique :

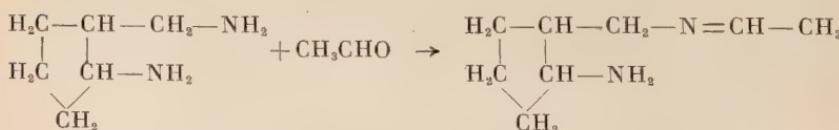


Ainsi les dicétamines dérivées des méthyl-cétones présentent, quelques heures après leur distillation, une forte odeur ammoniacale.

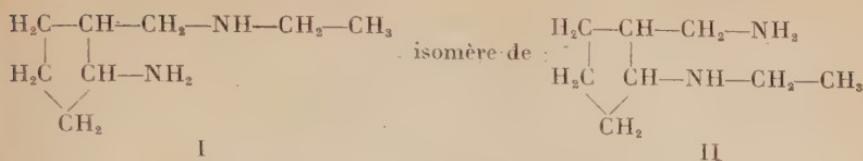
Cette décomposition n'a pas été analysée, mais des faits analogues ont été signalés à propos des aldimines aliphatiques par Emerson et Tiolais (41).

Dans ces conditions, nous pensions donc pouvoir préparer les diimines sans difficulté, et si les cétones se sont condensées suivant le mécanisme ordinaire, nous avons constaté quelques exceptions avec les premiers termes des aldéhydes aliphatiques, exceptions qui ne se sont pas retrouvées avec les termes plus élevés comme l'énanthol.

L'acétaldéhyde condense à froid (à cause de sa volatilité) avec l'aminométhyl-2 aminocyclopentane suivant la technique décrite par Tiollais (41) n'agit que sur le seul groupement NH₂ voisin du méthylène :



Ce schéma est vérifié par l'hydrogénéation au moyen du sodium et de l'alcool, qui nous conduit à la diamine primaire-secondaire :



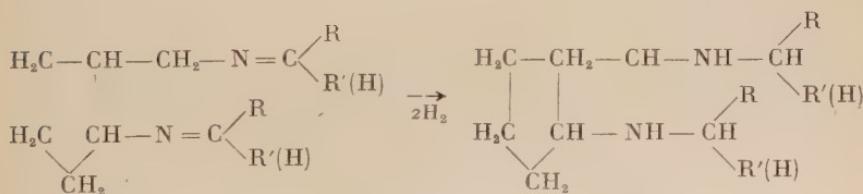
et dont les constantes sont très différentes de celles de la diamine II préparée par réduction de l'éthylimino-2 cyanocyclopentane. Les bipicrates, d'autre part, ne présentent pas le même point de fusion.

Dans des conditions identiques, le propanol conduit à une aldimine-amine.

Cette condensation incomplète semble due aux conditions expérimentales (basse température en particulier) imposées par la volatilité et la fragilité de ces deux aldéhydes. Il faudrait en effet admettre à froid la condensation d'une seule molécule d'aldéhyde, la deuxième molécule ne se condensant qu'à température plus élevée au moment où l'on chasse le benzène sous pression normale. Les produits trop volatils ($E < 80^\circ$) sont alors éliminés sans pouvoir réagir. Cette réaction nous permet de plus de comparer la réactivité des deux groupements NH_2 de l'aminométhyl-2 aminocyclopentane.

L'hydrogénéation chimique des imines a déjà été décrite dans de nombreux mémoires, et Tiollais,⁴²⁾ a réduit par le sodium et l'alcool un grand nombre d'aldimines, mais la réduction des diimines par ce procédé n'avait encore été signalée que dans un cas⁽⁴³⁾.

La réduction des dialdimines et dicétamines conduit donc aux diamines-1-3 bissecondaires :



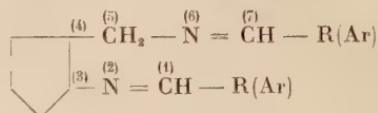
L'extraction de la diamine est là encore difficile, et on observe aussi une hydrogénolyse de la liaison $\text{CH} - \text{NH}$ — qui diminue les rendements de la réaction.

⁽⁴²⁾ TIOLLAIS, *Thèse Paris*, 1944 145.

⁽⁴³⁾ G. LOB, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 859.

Partie expérimentale.

I. Préparation de diimines-1,3 cyclopentaniques. — 1° DIALDIMINES :



Diphényl-1,7 triméthylène-3,4 diaza-2,6 heptadiène-1,6 ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$).
 $\text{Ar} =$ — phényl. — *Technique de Riebsomer.* — Dans un ballon de 500 cm^3 on mélange 11,4 g (M/10) d'aminométhyl-2 aminocyclopentane, 21,2 g (M/5) de benzaldéhyde fraîchement rectifié et 100 cm^3 de benzène. On adapte sur le ballon un séparateur de Dean et Stark, et on chauffe à reflux au bain-marie bouillant pendant 2 heures. Au bout de ce temps, la séparation d'eau dans le récepteur est quantitative (3,6 g).

On distille alors le benzène sous pression normale puis on recueille sous 18 mm :

1 g, $t^{\circ} < 250^{\circ}$,
 27 g bouillant entre 250° et 260°
 et 1 g, $t^{\circ} > 260^{\circ}$.

Par rectification de la fraction 250° - 260° , on isole 25,5 g de diimine sous forme d'un liquide visqueux légèrement jaune, et bouillant à 256° - 258° sous 17 mm. Le rendement est de 88 p. 100.

$n_D^{13} : 1,5930$; $d_4^{13} : 1,057$. R. M. : tr. : 92,97; calc. : 92,74.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,70; N, 8,00; N, 9,65. — Calc. : C, 82,70; H, 7,60; N, 9,64.

Technique de Tiollais. — On opère sur les mêmes quantités de diamine et de benzaldéhyde que précédemment. La diamine est en solution dans 150 cm^3 de benzène anhydre contenus dans un ballon de 250 cm^3 refroidi dans un bain d'eau glacée. On ajoute peu à peu le benzaldéhyde ; en fin d'addition, le mélange se trouble par séparation d'eau. On ajoute alors 7 g de potasse sèche et on laisse reprendre la température ordinaire.

Après 18 heures de contact, on décante la couche aqueuse inférieure ; on ajoute 7 g de potasse, et on recommence l'opération toutes les 24 heures, jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus d'eau.

Au bout de 8 jours, on filtre, chasse le benzène sous pression normale, et on distille le résidu sous 17 mm. On recueille :

1 g, $t^{\circ} < 256^{\circ}$,
26 g bouillant à 256° - 258° .

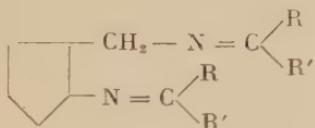
Il reste 1 g de résidu. Le rendement est de 89,7 p. 100.

Difuryl-1-7 triméthylène-3-4 diaza-2-6 heptadiène-1-6 $C_{16}H_{18}N_2O_2$. R = — furyl. — En utilisant la technique de Tiollais, nous isolons, par distillation dans un ballon de Claisen, 25 g d'un produit bouillant à 230° - 232° sous 22 mm (Rdt : 91 p. 100).

La diimine est un liquide jaune, très fortement visqueux, se polymérisant rapidement.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,90 ; H, 6,90 ; N, 10,95. — *Calc.* : C, 71,11 ; H, 6,51 ; N, 10,37.

2° DICÉTIMINES :



Diméthyl-3-9 triméthylène-5-6 diaza-4-8 undécadiène-3-8 $C_{14}H_{26}N_2$. R = CH_3 , R' = C_2H_5 . — Dans un ballon de 200 cm^3 muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 22,8 g (M/5) d'aminométhyl-2 amino cyclopentane et 30 g (2 M/5 + 10 p. 100) de méthyl éthyl cétone. On chauffe 5 heures à reflux. Après avoir chassé la cétone en excès sous pression normale, on recueille sous 9 mm :

13,5 g de 80° à 90°	(I)	4 g de 120° à 130°	III
9,5 g de 90° à 120°	(II)	7 g de 130° à 135°	IV

Les fractions I et II sont reprises par 50 cm^3 de méthyl éthyl cétone et chauffées 12 heures à reflux. Après distillation on recueille des fractions qui, ajoutées aux portions III et IV, donnent en définitive : 13,5 g d'un produit bouillant à 138° - 139° sous 12 mm.

$n_D^{46} = 1,4829$; $d_4^{16} = 0,910$. R. M. : tr. : 69,71 ; calc. : 70,03.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,90 ; H, 11,50 ; N, 13,15. — *Calc.* : C : 75,67 ; H, 11,71 ; N, 12,61.

Diméthyl-4-10 triméthylène-6-7 diaza-5-9 tridécadiène-4-9 $C_{16}H_{30}N_2$. R = CH_3 , R' = — C_3H_7n . — A 34,4 g (2 M/5) de méthyl propyl cétone et 22,8 g (M/5) d'aminométhyl-2 amino cyclopentane en solution dans 100 cm^3 de benzène, on ajoute 7 g de potasse fondue anhydre. Après 24 heures de contact, on décante et on remplace la potasse par 7 g de potasse anhydre. Après 8 jours de contact, tout en remplaçant la potasse

hydratée par de la potasse sèche, on chasse le solvant sous pression normale et on isole sous 17 mm :

0,5 g $t^0 < 110^\circ$	(I)	11 g de 135° à 145°	(IV)
4 g de 110° à 122°	(II)	5 g de 145° à 163°	(V)
6 g de 122° à 135°	(III)	25 g de 163° à 164°	(VI)

La fraction VI (Rdt : 50 p. 100) contient le produit pur.

$n_D^{15,5} : 1,4840$; $d_4^{15,5} : 0,906$. R. M. : tr. : 78,95; calc. : 79,27.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,70; H, 11,80; N, 11,30. — Calc. : C, 76,80; H, 12,00; N, 11,20.

La méthode de Riebsomer nous permet d'isoler, avec un rendement de 65 p. 100, la même diimine bouillant à 166° - 169° sous 19 mm.

Tétraméthyl-2-4-10-12 triméthylène-6-7 diaza-5-9 tridécadiène-4-9 ($C_{18}H_{34}N_2$). R = CH₃, R' = iso-C₄H₉. — Dans un ballon de 750 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux, on chauffe pendant 15 heures un mélange de 114 g (M) d'aminométhyl-2 aminocyclopentane, 200 g (2 M) de méthyl isobutyl cétone bien sèche et 150 cm³ de benzène.

On chasse ensuite le benzène et l'eau formée dans un séparateur de Dean et Stark. Le résidu est distillé sous 18 mm. Après avoir récupéré, entre 87° et 88°, 20 g de diamine non transformée, on recueille :

5 g, $88^\circ < t^0 < 178^\circ$
et 210 g bouillant à 178° - 182° .

Le rendement, calculé sur cette dernière fraction par rapport à l'aminométhyl-2 aminocyclopentane non récupéré, atteint 92 p. 100.

Fraction 178° - 182° :

$n_D^{21} : 1,4728$; $d_4^{21} : 0,875$. R. M. : tr. : 88,86; calc. : 88,50.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,50; H, 12,90; N, 8,00. — Calc. : C, 79,55; H, 12,70; N, 7,73.

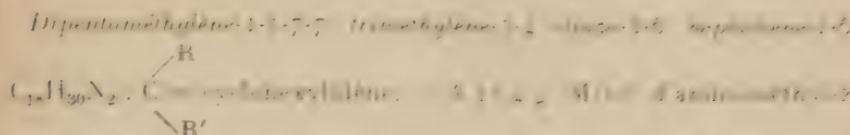
Diphényl-2-8 triméthylène-4-5 diaza-3-7 nonadiène-2-7 ($C_{22}H_{26}N_2$). R = CH₃, R' = C₆H₅. — Dans un ballon de 200 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 26,4 g (M/5) d'acétophénone pure fraîchement rectifiée et 11,4 g (M/10) d'aminométhyl-2 aminocyclopentane. On chauffe 12 heures à reflux, et on recueille sous 14 mm :

1 g jusqu'à 230° ,
30 g de 230° à 250° ,

Par rectification sous 15 mm on isole 27 g de dicétimine bouillant entre 235° et 245° (Rdt : 85 p. 100).

Le produit présente une très forte viscosité et est coloré en jaune. $n_D^{13} : 1,5884$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,63 ; H, 8,15 ; N, 6,50. — Calc. : C, 82,62 ; H, 8,17 ; N, 6,56.



amino-cyclopentane en solution de 8 g dans 10 ml d'éther et 10 ml d'eau dans l'eau glaciée, on ajoute point à point, au cours de 10 minutes, 19,62 M/l de cyclohexanone (réactif positif). On laisse reposer la température ambiante et le mélange se trouble peu à peu. Après 1 heure de repos, on ajoute 7 g de potasse fondue. Après 24 heures de contact en décante la couche aqueuse et renouvellez la potasse. L'opération est répétée toutes les 24 heures et, au bout de 6 jours, il ne sépare plus d'eau. On filtre alors la potasse, et on place le filtrat sous pression normale. On recueille ensuite sous 17 mm :

$$\begin{array}{l} 4 \text{ g } t^0 < 215^\circ, \\ 21 \text{ g de } 215^\circ \text{ à } 225^\circ. \end{array}$$

Le rendement a été sur la fraction 213°-216° soit 17,7 g, 100. Le produit est de couleur jaune pâle ; il brûle à la flamme et hydrate rapidement en libérant de la cyclohexanone.

En restituant 15 jours plus tard cette fraction, on obtient pour 1,2 g :

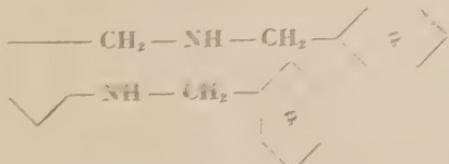
$$\begin{array}{l} 8 \text{ g bouillant au-dessous de } 213^\circ, \\ 8,5 \text{ g bouillant de } 213^\circ \text{ à } 216^\circ, \\ \text{et } 4 \text{ g de résidu.} \end{array}$$

Les constantes, calculées sur la fraction 213°-216°, sont :

$$n_D^{20} : 1,5230 ; d_4^{20} : 0,997. \text{ R. M. : tr. : 84,15 ; calc. : 84,10.}$$

Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,15 ; H, 10,30 ; N, 10,30. — Calc. : C, 78,83 ; H, 10,95 ; N, 10,22.

II. *Hydrogénéation de quelques diimines cyclopentaniques.* — *ZYLAMINOMÉTHYL-2-BENZYLIDENE-3,4-DIAZA-2-6-heptane* ($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2$) :



A 22,2 g (M/5) de benzylidenebenzimidazole-2 et à 100 ml de cyclopentane dissous dans 300 ml d'éther, on ajoute 10 g de

tes, 15,4 g de sodium par morceaux de 3 g. Après dissolution complète on ajoute 150 cm³ d'eau, puis 300 cm³ d'éther. La couche sodique qui se sépare est décantée. On concentre la couche supérieure à 300 cm³, puis on ajoute 100 cm³ de benzène, décante et extrait en deux fois l'ensemble des couches aqueuses par 200 cm³ de benzène. On sèche une nuit, sur CO₃K₂ calciné, les couches benzéniques, puis on chasse le solvant sous pression normale. On recueille par distillation sous 20 mm dans un ballon de Claisen :

22 g entre 250° et 260°.

Il reste dans le ballon un faible résidu.

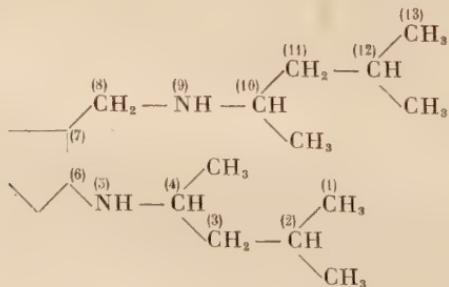
Le produit est purifié par ébullition avec de l'acide sulfurique à 25 p. 100 ; l'aldéhyde benzoïque formé par hydrolyse de l'imine non réduite est entraîné à la vapeur. La solution de sulfate de diamine est reprise à la soude ; la diamine libérée est extraite au benzène, puis séchée sur potasse et distillée sous 19 mm. On recueille entre 253° et 256° 6 g de diamine.

C'est un liquide jaune pâle, très visqueux.

n_D^{20} : 1,5613 ; d_4^{20} : 1,038. R. M. : tr. : 91,82 ; calc. : 92,36.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80,45 ; H, 8,60 ; N, 9,80. — Calc. : C, 81,63 ; H, 8,84 ; N, 9,52.

ISOBUTYL-I' ÉTHYLMINOMÉTHYL-2 ISOBUTYL-I' ÉTHYLMINOCYCLOPENTANE (tétraméthyl-2-4-10-12 triméthylène-6-7 diaza-5-9 tri-décane) (C₁₈H₃₈N₂) :



A 17 g de tétraméthyl-2-4-10-12 triméthylène-6-7 diaza-5-9 tri-décadiène-4-9, dissous dans 120 cm³ d'alcool absolu, on ajoute, en 5 minutes, 12 g de sodium par morceaux de 2 g. On porte en capsule chauffante 2 heures 1/2, jusqu'à dissolution totale du sodium, puis additionne de 50 cm³ d'eau. On décante après refroidissement, ajoute à la couche alcoolique son volume d'éther, décante l'eau relarguée, puis sèche une nuit sur CO₃K₂ calciné.

On chasse le solvant, puis distille sous 20 mm. On recueille :

5 g avant 175°
et 10 g entre 175° et 186°.

Ces deux fractions réunies sont chauffées avec de l'acide sulfurique à 25 p. 100. La cétone libérée par hydrolyse de l'imine restant dans le produit est entraînée à la vapeur.

La solution acide résiduelle est reprise à la soude, et la diamine extraite à l'éther. Après séchage sur CO_3K_2 et élimination du solvant au bain-marie, on recueille une fraction de 10 g de diamine bouillant entre 179° et 182° sous 20 mm (Rdt : 72 p. 100).

n_D^{20} : 1,4680 ; d_4^{20} : 0,873. R. M. : tr. : 89,75 ; calc. : 89,76.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,15 ; H, 13,20 ; N, 9,90. — Calc. : C, 76,59 ; H, 13,47 ; N, 9,92.

III. Cas particuliers. — PRÉPARATION D'N-ALCOYLIDÈNEAMINO-MÉTHYL-2 AMINOCYCLOPENTANES.

N-ÉTHYLIDÈNE AMINOMÉTHYL-2 AMINOCYCLOPENTANE ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$) :



Dans un ballon refroidi par de l'eau glacée et contenant 11,4 g (M/10) d'aminométhyl-2 aminocyclopentane dissous dans 100 cm³ de benzène, on ajoute, en 10 minutes, au moyen d'une ampoule à brome, 8,8 g (M/5) d'acétaldéhyde fraîchement dépolymérisé. On agite 1/4 d'heure, puis ajoute 7 g de potasse fondue.

Au bout de 24 heures, on décante la solution de potasse qui s'est séparée, puis remet à nouveau sur potasse. L'opération est renouvelée toutes les 24 heures pendant 6 jours. On dessèche alors sur baryte caustique et distille.

Après avoir chassé le benzène sous pression normale on recueille sous 16 mm :

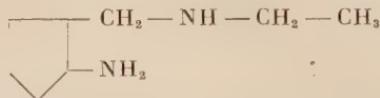
2 g avant 96°,
14 g entre 96° et 97°,
3 g de résines indistillables restent dans le ballon.

Le rendement calculé sur la fraction 96°-97° atteint 84 p. 100. Cette fraction présente les constantes suivantes :

n_D^{20} : 1,5062 ; d_4^{20} : 1,001. R. M. : tr. : 42,17 ; calc. : 42,11.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,45 ; H, 11,45 ; N, 19,40. — Calc. : C, 68,57 ; H, 11,43 ; N, 20,00.

HYDROGÉNATION DU N-ÉTHYLIDÈNEAMINOMÉTHYL-2 AMINOCYCLOPENTANE. — N-ÉTHYLAMINOMÉTHYL-2 AMINOCYCLOPENTANE ($C_8H_{18}N_2$) :



10,3 g (M/16) d'éthylidèneaminométhyl-2 aminocyclopentane, en solution dans 150 cm³ d'alcool, sont introduits dans un ballon de 1 litre à une tubulure, muni d'un réfrigérant à reflux.

On ajoute alors, en 1/4 d'heure, 15 g de sodium, par morceaux d'environ 2 g, de façon à entretenir une réaction très vive. Après addition du sodium, on chauffe 1/2 heure, pour détruire les dernières parcelles de sodium, puis on reprend par 50 cm³ d'eau. Après refroidissement on décante la couche inférieure de soude, ajoute 150 cm³ d'éther — ce qui relargue un peu d'eau — puis concentre à 100 cm³ la couche éthéro-alcoolique de diamine. On reprend alors par 50 cm³ d'eau et 150 cm³ d'éther, on décante la couche inférieure de soude et concentre à 50 cm³. Le résidu est repris au benzène, séché sur SO_4Na_2 et distillé. Après avoir chassé le solvant sous pression normale, on recueille sous 30 mm :

2 g avant 103°,
3 g entre 103° et 105°.

Ce médiocre rendement — soit 28 p. 100 — vient de la difficulté de l'extraction.

Les constantes effectuées sur la fraction 103°-105° sont :

n_{D}^{20} : 1,4939 ; d_{4}^{20} : 0,978. R. M. : tr. : 42,27 ; calc. : 43,97.

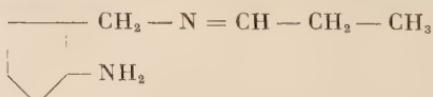
Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,85 ; H, 11,40 ; N, 20,00. — Calc. : C, 67,60 ; H, 12,68 ; N, 19,72.

Bipicrate. — Le picrate est préparé de la manière habituelle en ajoutant la diamine en quantité calculée à la solution alcoolique saturée et bouillante d'acide picrique.

Il cristallise au bout de 24 heures en aiguilles jaune d'or. F : 262° (déc).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 19,25. — Calc. : N, 18,73.

N-PROPYLIDÈNEAMINOMÉTHYL-2 AMINOCYCLOPENTANE ($C_9H_{18}N_2$) :



Dans un ballon refroidi dans l'eau glacée et contenant 7 g d'aminométhyl-2 aminocyclopentane dissous dans 70 cm³ de benzène sec, on ajoute en 10 minutes au moyen d'une ampoule à brome, 7 g de propanal.

On agite 1/4 d'heure, puis on traite par 7 g de KOH fondue. Après 24 heures de contact, on décante la couche aqueuse, et on ajoute à nouveau 7 g de KOH à la solution benzénique.

Après 48 heures de contact la potasse est filtrée et lavée par du benzène sec. On réunit les couches benzéniques et chasse le solvant sous pression normale dans un ballon de 25 cm³ muni d'une colonne Vigreux à 2 plateaux. Après élimination du benzène on recueille sous 14 mm :

0,5 g avant 103°,
5 g entre 103° et 106°,
3 g entre 106° et 114°,
5 g entre 114° et 156°.

Les constantes de la fraction 103°-106° sont :

n_D^{45} : 1,4940 ; d_4^{15} : 0,962. R. M. : tr. : 46,60 ; calc. : 46,72.

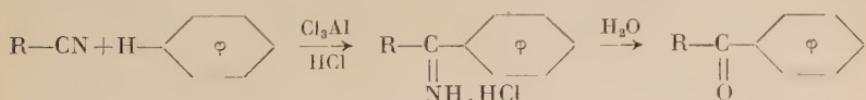
Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,85 ; H, 11,70 ; N, 17,10. — Calc. : C, 70,13 ; H, 11,69 ; N, 18,18.

CHAPITRE IV

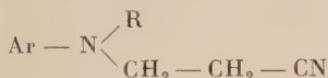
Obtention de divers hétérocycles.

A. — Préparation des amino-4 dihydro-2.3 β-quinindènes.

Houben (⁴⁴), saturant de ClH anhydre un mélange de nitrile et d'hydrocarbure aromatique en solution dans le chlorobenzène, obtient, par addition de Cl₃Al, des cétamines, hydrolysables en cétones :



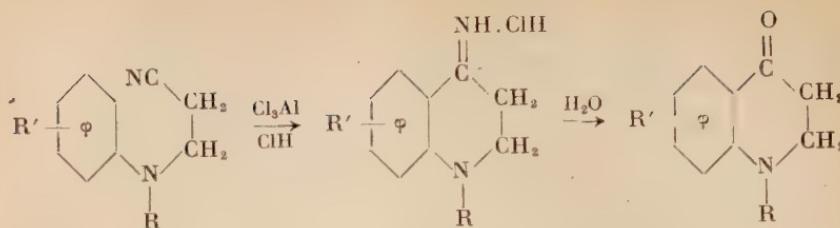
Un brevet de l'I. G. Farbenindustrie A. G. (⁴⁵) décrit, dans des conditions analogues, la cyclisation d'amino-nitriles du type :



en dérivés de l'hydroxy-4 dihydro-2.3 quinoléine :

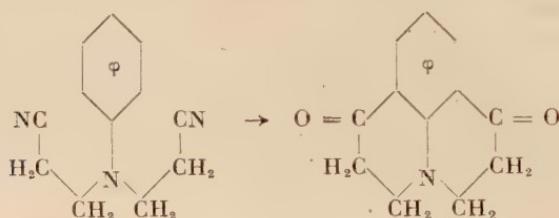
(⁴⁴) HOUBEN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1930, **63**, 2455.

(⁴⁵) I. G. FARBENINDUSTRIE A. G., Brevet français n° 806 715, 23 décembre 1936.



mais le chlorhydrate d'imine intermédiaire n'est pas isolé.

J. T. Braunholtz et F. G. Mann⁽⁴⁶⁾ cyclisent de la même façon le chlorhydrate de N-N-bis(2-cyanéthyl) aniline. Un dérivé dicétone de la julolidine se forme par cyclisation suivie d'hydrolyse :

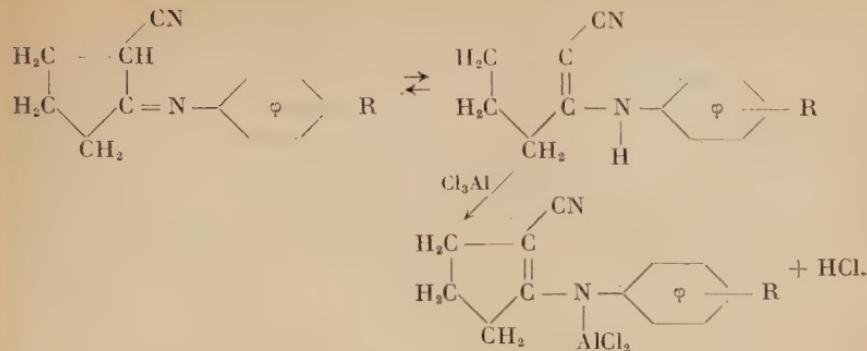


La structure particulière des phénylimino-2 cyanocyclopentanes que nous avons préparés au chapitre premier semblait pouvoir se prêter à des cyclisations du même type. Cependant la présence de la double liaison de la forme imine, ou plus probablement de la forme énamine, doit faire varier les conditions de la réaction.

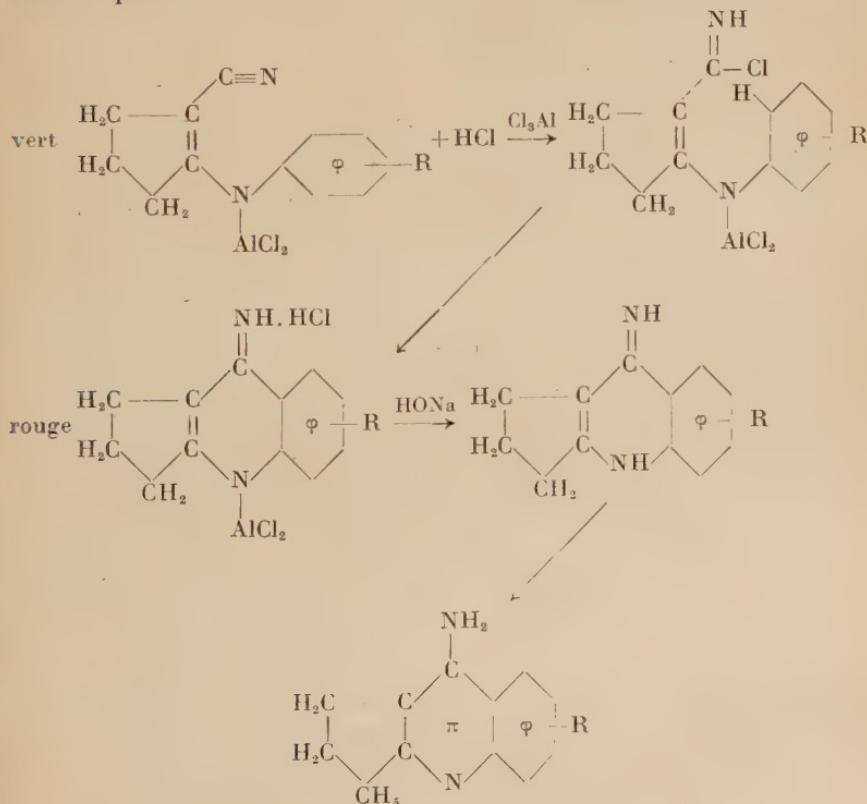
En effet, la cyclisation en présence de Cl_3Al de l'imino-2 nitrile, quel que soit le solvant, ne donne aucun résultat positif, tandis qu'en l'absence de solvant, la réaction évolue normalement. De plus, les méthodes que nous avons décrites employaient le chlorure d'aluminium dans des proportions qui varient de 0,5 à 3 molécules de Cl_3Al par molécule de nitrile. Nous avons employé 2 molécules de chlorure d'aluminium pour 1 molécule d'arylimino-2 cyanocyclopentane pour les raisons que nous indiquons.

Chauffée à la température de son point de fusion avec 1 molécule de Cl_3Al , 1 molécule d'aryliminocyanocyclopentane donne un complexe vert-jaune, en libérant CIH :

⁽⁴⁶⁾ J. T. BRAUNHOLTZ et F. G. MANN, *J. Chem. Soc.*, 1952, 3046.



On peut admettre que le CHI libéré s'additionne sur le radical $-\text{C}\equiv\text{N}$ en donnant $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ lequel, en présence d'une deuxième molécule de Cl_3Al , réagira avec l'hydrogène en ortho dans le noyau aromatique :



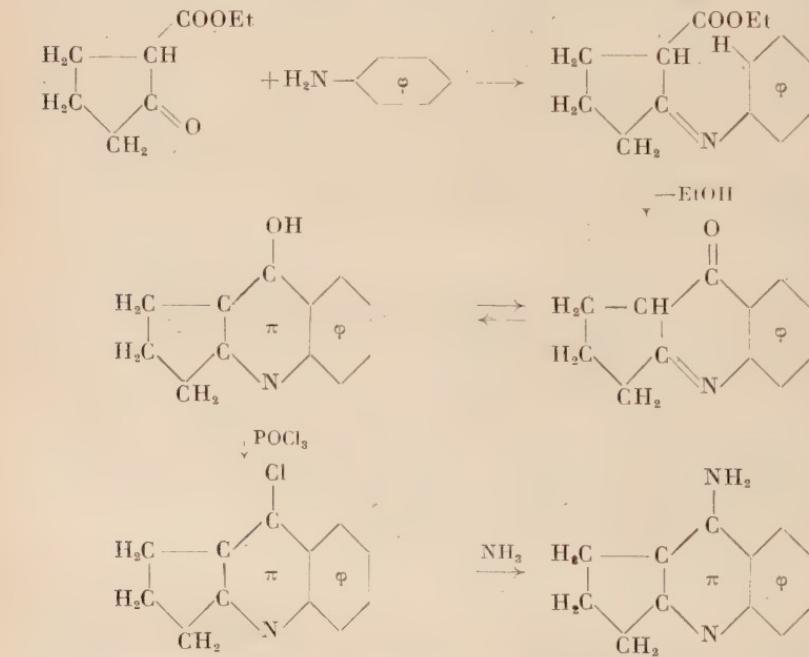
Aussi, en l'absence d'un excès de Cl_3Al , récepteur de CHI , la réaction s'arrête au stade du complexe ; mais si l'on agit avec 2 molécules de

Cl_3Al , le même complexe se forme au départ, mais vers 150° une réaction fortement exothermique se déclenche, tandis que la masse se liquéfie en prenant une couleur rouge sang. Ce liquide chaud est alors versé dans l'eau pour détruire le complexe aluminique, puis traité par la soude pour neutraliser ClH et solubiliser l'alumine. Par filtration, on recueille l'aminooquinindène cristallisé.

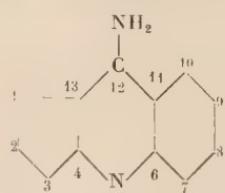
Après purification par solubilisation dans SO_4H_2 à 25 p. 100 et récipitation par l'ammoniaque, les rendements atteignent 80 p. 100.

Les amino-12 dihydro-2-3 β -quinindènes (*), en solution sulfurique, présentent une forte fluorescence par excitation à la lumière de Wood.

Quelques-uns de ces produits ont déjà été préparés par Petrow (47), mais les réactions sont beaucoup moins simples et beaucoup plus longues puisqu'elles ont comme point de départ, la cyclopentanone-2 carboxylate d'éthyle ; aucun rendement n'est d'ailleurs indiqué :



(*) Nous adoptons la numérotation donnée par Petrow (47) :



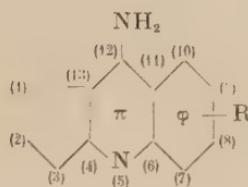
(47) V. PETROW, *J. Chem. Soc.*, 1947, 634.

En outre, trois dérivés substitués en 9 ont été décrits : les méthoxy-9, chloro-9, diméthylamino-9 (amino-12 dihydro-2-3 β -quinindènes).

Mais les hydroxy-12 dihydro-2-3 β -quinindènes, produits intermédiaires dans la méthode de Petrow, présentent pour nous un grand intérêt, car ils nous permettent d'identifier nos aminoquinindènes de synthèse de façon certaine. La diazotation de ces dérivés aminés s'accompagne, au chauffage, de la production quantitative des dérivés hydroxylés. Les résultats ont été en excellent accord avec les travaux de Petrow (47).

Partie expérimentale.

Amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène :



Amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène ($C_{12}H_{12}N_2$). R = H. — Dans un ballon de 50 cm³, on introduit 3,68 g (M/50) de phénylimino-2 cyanocyclopentane pur finement pulvérisé et 5,34 g (M/25) de chlorure d'aluminium U. S. Le mélange est homogénéisé par agitation pendant 15 minutes, puis chauffé à 120° pendant 30 secondes. Le contenu du ballon se liquéfie partiellement et devient verdâtre. On chauffe à 150° pendant 1 minute ; une vive réaction se déclenche : la masse se liquéfie et prend une teinte rouge sang. On chauffe alors encore 30 secondes pour achever la réaction et le liquide est versé dans 100 cm³ d'eau tiède. Le ballon est lavé avec 50 cm³ d'eau et la portion aqueuse est réunie à la précédente. L'amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène, son chlorhydrate et l'hydroxyde d'aluminium précipitent instantanément.

On porte 1 minute à l'ébullition et, après refroidissement, on reprend par 80 cm³ d'une solution de soude caustique à 50 p. 100. L'alumine passe à l'état d'aluminate de sodium : l'acide chlorhydrique est neutralisé et l'amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène précipite quantitativement en paillettes ocre jaune.

Le produit filtré sur laine de verre, ou verre fritté, est lavé à l'eau, puis solubilisé par SO₄H₂ à 25 p. 100. L'amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène passé à l'état de sulfate soluble est reprécipité par une solution d'ammoniaque concentrée et filtré à nouveau. Le produit, lavé à l'eau distillée, est ensuite séché.

Après recristallisation dans le benzène, on recueille 3,1 g d'amino-12

dihydro-2-3 β -quinindène (Rdt : 84 p. 100), cristallisant avec une molécule d'eau. F : 176°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,65 ; H, 6,85 ; N, 13,70. — Calc. : C, 71,28 ; H, 6,93 ; N, 13,80.

Par sublimation sous pression réduite on obtient le produit anhydre F : 181°, identique à celui préparé par Petrow (47).

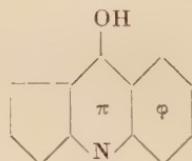
En lumière de Wood, la solution sulfurique de sulfate d'amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène présente une forte fluorescence violette.

Dérivés.

Picrate de l'amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène ($C_{18}H_{15}N_5O_7$). — 0,92 g d'amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène (M/200), en solution dans 5 cm³ d'alcool absolu bouillant, est ajouté à 1,15 g (M/200) d'acide picrique dissous dans 5 cm³ d'alcool absolu. La réaction est vive ; une abondante précipitation a lieu aussitôt. On recueille 2 g de cristaux jaunes. F : 220°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 52,20 ; H, 3,60 ; N, 17,00. — Calc. : C, 51,90 ; H, 3,63 ; N, 16,95.

Hydroxy-12 dihydro-2-3 β -quinindène ($C_{12}H_{11}NO$) :



A 0,92 g d'amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène en solution dans 5 cm³ d'acide sulfurique à 25 p. 100, on ajoute, en refroidissant dans la glace et en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 5°, 0,73 g de NO_2Na dissous dans 2 cm³ d'eau. Après addition on laisse réchauffer à la température ambiante et on chauffe 1/2 heure au bain-marie. On neutralise l'excès d'acidité par l'ammoniaque et filtre le précipité formé qui, après séchage à l'air, est recristallisé dans l'acétone. F : 327° (litt. 327°).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 7,85. — Calc. : N, 7,56.

Méthyl-7 amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène ($C_{13}H_{14}N_2$). R = CH₃. — Dans un ballon de 25 cm³ on introduit 1,5 g (3 M/400) d'*o*-toluyl imino-2 cyanocyclopentane et 2 g (3 M/200) de chlorure d'aluminium U. S. Le mélange, homogénéisé par agitation, est chauffé ensuite à 150°. Une coloration verte apparaît, puis la masse liquéfiée devient

rouge sang. Le liquide, chauffé encore 30 secondes à 150°, est jeté dans 100 cm³ d'eau glacée. Un abondant précipité se forme. On ajoute 50 cm³ de soude à 50 p. 100 et, par filtration sur laine de verre, on isole un produit cristallisé. Après solubilisation dans 50 cm³ d'acide sulfurique 5 N la solution filtrée est alcalinisée par l'ammoniaque concentrée. Un précipité blanc jaunâtre se forme aussitôt. On le filtre ; on sèche à l'air, et on recristallise dans un mélange acétone-eau en parties égales.

On recueille 1,3 g de cristaux blanches. F : 204° (Rdt : 87 p. 100). Par recristallisation dans le cyclohexane, le produit fond à 204°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,60 ; H, 7,35 ; N, 13,90. — *Calc.* : C, 78,78 ; H, 7,07 ; N, 14,14.

En lumière de Wood, la solution aqueuse de sulfate de méthyl-7 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène présente une très forte fluorescence bleu indigo, déjà perceptible à la lumière du jour.

Picrate du méthyl-7 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène C₁₉H₁₇N₅O₇. — Une solution de 0,5 g de méthyl-7 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène, dans 5 cm³ d'alcool absolu, est additionnée de 0,58 g d'acide picrique en solution dans 5 cm³ d'alcool. La réaction est vive et suivie de la précipitation du picrate. On recueille 1 g de cristaux jaunes. F : 255°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 53,10 ; H, 4,00 ; N, 16,30. — *Calc.* : C, 52,90 ; H, 3,94 ; N, 16,24.

Méthyl-9 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène (C₁₃H₁₄N₂). R = CH₃. — 1,98 g (M/100) de *p*-toluyl imino-2 cyanocyclopentane et 2,07 g (M/50) de chlorure d'aluminium U. S. sont intimement mélangés dans un ballon de 25 cm³ et chauffés 1 minute au bain d'huile à 150°. Le mélange verdit, se liquéfie et prend une teinte rouge sang. On verse le liquide immédiatement dans 100 cm³ d'eau glacée. On reprend par 50 cm³ de soude à 50 p. 100, et les cristaux bruts sont filtrés, lavés à l'eau, puis essorés. On les solubilise dans 20 cm³ d'acide sulfurique 5 N, puis, après filtration de la solution pour éliminer les résines, on reprécipite la base par l'ammoniaque concentrée. Après recristallisation dans le benzène ou le mélange eau-acétone, on recueille 1,5 g de cristaux blanc jaunâtre. F : 223° (Rdt : 75 p. 100).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,20 ; H, 7,10 ; N, 14,10. — *Calc.* : C, 78,78 ; H, 7,07 ; N, 14,14.

Le sulfate du méthyl-9 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène en solution sulfurique présente une forte fluorescence bleu-violet en lumière de Wood, mais également perceptible en lumière visible.

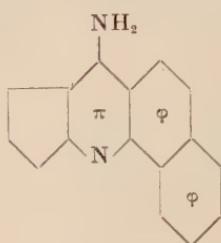
Picrate du méthyl-9 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène C₁₉H₁₇N₅O₇. — 0,99 g (M/200) de méthyl-9 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène, en solu-

tion dans 5 cm³ d'alcool et 1,15 g (M/200) d'acide picrique dans 5 cm³ du même solvant, sont mélangés à l'ébullition. Il se produit une abondante précipitation de picrate.

Après refroidissement et filtration, on recueille 2,1 g de cristaux jaunes. F : 245°. Le rendement est quantitatif.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 53,25 ; H, 3,90 ; N, 16,15. — *Calc.* : C, 52,90 ; H, 3,94 ; N, 16,24.

Benzo-7-8 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène (C₁₆H₁₄N₂) :



Dans un ballon de 25 cm³, on introduit 4,68 g (M/50) d'α-naphthyl imino-2 cyanocyclopentane finement pulvérisé et 5,34 g (M/25) de chlorure d'aluminium U. S. Après homogénéisation du mélange, on chauffe jusqu'à fusion. La masse verdit, puis une réaction très vive se déclenche, suivie de liquéfaction. Le liquide est versé instantanément dans 100 cm³ d'eau glacée ; un précipité se forme et tombe au fond du bêcher. On ajoute alors 50 cm³ de soude à 50 p. 100 ; on filtre sur laine de verre, lave à l'eau jusqu'à élimination de la soude et recristallise dans l'alcool et l'eau (4/1), puis dans l'acétone aqueuse (1/1).

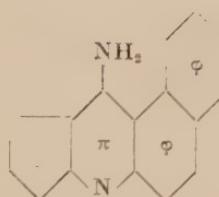
On recueille 3,7 g de cristaux en fines aiguilles feutrées. F : 202° (Rdt : 78 p. 100).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,45 ; H, 5,95 ; N, 11,95. — *Calc.* : C, 82,05 ; H, 5,98 ; N, 11,96.

Le sulfate du benzo-7-8 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène, en solution sulfurique, examiné en lumière de Wood, est fortement fluorescent dans le bleu indigo. Cette fluorescence est nettement perceptible en lumière du jour.

Picrate du benzo-7-8 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène (C₂₂H₁₇N₅O₇). — On mélange 0,2 g de benzo-7-8 amino-12 dihydro-2-3 β-quinindène en solution dans 5 cm³ d'éthanol et 0,2 g d'acide picrique dissous dans 5 cm³ d'alcool. Après réaction, on recueille 0,35 g de cristaux jaune d'or F : 241°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 57,05 ; H, 3,70 ; N, 15,12. — *Calc.* : C, 57,02 ; H, 3,67 ; N, 15,12.

Benzo-9-10 amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène (C₁₆H₁₄N₂) :

2,34 g. M/100 de β -naphthylimino-2 cyanocyclopentane et 2,67 g. M/50, de chlorure d'aluminium U. S. sont intimement mélangés dans un ballon de 25 cm³. On chauffe au bain d'huile à 150°. La masse verdit, fond ; une réaction très vive et exothermique se déclenche, et le liquide devient rouge foncé.

Après reprise par l'eau (100 cm³) et élimination du ClH et de l'alumine par la soude à 50 p. 100, on recueille, par filtration, 2,2 g de cristaux blanc rosé.

On recristallise dans l'alcool et l'eau 1/1 ou dans l'acétone. Le benzo-9-10 amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène cristallise avec 1 molécule d'eau. F : 80°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,35 ; H, 6,25 ; N, 10,85. — Calc. : C, 76,19 ; H, 6,35 ; N, 11,11.

Le sulfate de benzo-9-10 amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène en solution sulfurique présente une fluorescence bleu pâle à la lumière de Wood, sensiblement identique à celle du sulfate de quinine.

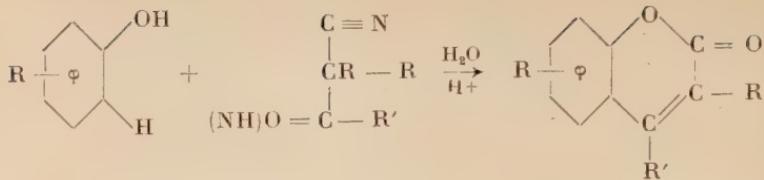
Picrate du benzo-9-10 amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène · C₂₂H₁₇N₅O₇. — On mélange 0,15 g de benzo-9-10 amino-12 dihydro-2-3 β -quinindène dissous dans le minimum d'alcool et 0,15 g d'acide picrique dans 5 cm³ du même solvant bouillant.

Il se forme immédiatement un abondant précipité de cristaux jaunes. F : 266° (inst.).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 57,10 ; H, 3,85 ; N, 15,12. — Calc. : C, 57,02 ; H, 3,67 ; N, 15,12.

B. — Synthèse d'imino-2 coumarines.

La condensation des nitriles β -cétoniques et des β -iminonitriles, avec les mono et polyphénols, a fait l'objet de travaux dans des cas très particuliers, comme celui de la synthèse des flavones. Le résultat dépend de la nature du milieu réactionnel, mais il permet d'obtenir, en définitive, les dérivés de la coumarine :



En saturant d'HCl gazeux un mélange d'imino-2 phényl-2 propionitrile et de résorcine, E. von Meyer⁽⁴⁸⁾ obtient du chlorure d'ammonium et un composé exempt d'azote qu'il pense être l'hydroxy-7 flavone. En traitant par SO_4H_2 concentré une solution acétique d'imino-2 phényl-2 propionitrile et de résorcine, il obtient un composé azoté, fluorescent, dont il n'indique pas la constitution.

Dans les mêmes conditions, mais en remplaçant SO_4H_2 par HCl anhydre, puis en effectuant la réaction dans l'éther ordinaire, Sonn⁽⁵⁰⁾, avec le *p*-cyanacétylanisol et la phloroglucine, obtient des résultats analogues. Cette réaction avait déjà été effectuée par Bargellini et Forli-Forti⁽⁴⁹⁾ avec la résorcine et la phloroglucine, mais le mode opératoire et l'analyse des résultats étaient restés très vagues.

La formation directe des coumarines, sans dérivé iminé intermédiaire, est devenue classique en utilisant la synthèse de Pechmann. Une application proche de nos travaux a été décrite par S. Z. Ahmad et R. D. Desai⁽⁵¹⁾ en utilisant la cyclopentanone-2 carboxylate d'éthyle et en la condensant indifféremment avec les dérivés de la résorcine, de la phloroglucine et du pyrogallol. L'emploi de l'acide sulfurique concentré ou de POCl_3 favorise cette condensation.

Mais, comme nous venons de le voir, avec la fonction nitrile, le remplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique pur en solution acétique, change le résultat de la condensation. Meyer obtenait un composé azoté fluorescent, dont il ne donnait pas la formule ; il s'agissait peut-être d'un sel d'iminoéther cyclique non hydrolysable dans les conditions opératoires.

Il nous a donc paru intéressant, en laissant volontairement de côté la condensation chlorhydrique, de reprendre la condensation sulfurique, en l'appliquant à la cyano-2 cyclopentanone, composé très proche de celui employé par Ahmad et Desai⁽⁵¹⁾.

Dans ce cas, en utilisant comme polyphénol antagoniste, soit la résorcine, soit la phloroglucine, la réaction se limite à la production du sel d'un iminoéther cyclique présentant une forte fluorescence, soit en

⁽⁴⁸⁾ E. VON MEYER, *J. prakt. Chem.*, 1903 [2], **67**, 342.

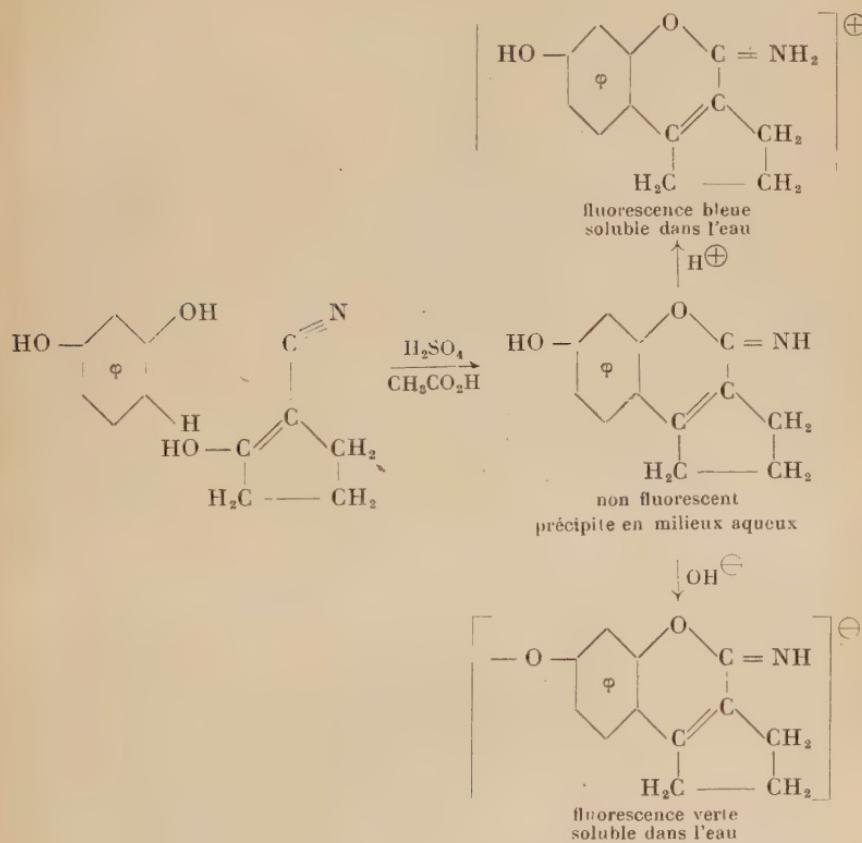
⁽⁴⁹⁾ G. BARCELLINI et G. FORLI-FORTI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1911, **41**, 747.

⁽⁵⁰⁾ A. SONN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1918, **51**, 821.

⁽⁵¹⁾ S. Z. AHMAD et R. D. DESAI, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1937, **5 A**, 277.

milieu acide, soit en milieu basique. On isole facilement la base de son sulfate par neutralisation de la solution aqueuse au moyen d'ammoniaque concentrée. En milieu neutre, elle ne présente aucune fluorescence et est insoluble dans l'eau.

Ainsi, avec la résorcine et la cyano-2 cyclopentanone, suivant le milieu, nous avons les réactions suivantes :



Il suffit, dans le cas envisagé, de condenser en quantités équimoléculaires le polyphénol avec la cyano-2 cyclopentanone en solution acétique et en présence d' SO_4H_2 concentré comme catalyseur de cyclisation. La masse s'échauffe et prend une teinte dont la couleur varie avec le diphenol. Le sulfate de l'imino-2 coumarine précipite au refroidissement. Par neutralisation au moyen d'ammoniaque de la solution de ce sel, la base libre précipite.

Nous avons donc une méthode nous permettant de préparer avec d'excellents rendements les imino-coumarines, qui, très stables, sont

cependant hydrolysables, par chauffage prolongé avec les acides concentrés, en coumarines correspondantes.

Partie expérimentale.

IMINO-2 TRIMÉTHYLÈNE-3-4 HYDROXY-7 COUMARINE ($C_{12}H_{11}NO_2$) :



Dans un ballon à long col de 100 cm³, on introduit successivement : 11,1 g (M/10) de résorcinol, 10,9 g (M/10) de cyano-2 cyclopentanone, 30 cm³ d'acide acétique cristallisant et 5,5 cm³ d'acide sulfurique pur.

On chauffe au bain-marie à 70° pour dissoudre la résorcinol. Le liquide verdit, s'échauffe très fortement, devient rouge framboise, et, au refroidissement, des cristaux roses se déposent.

On filtre et essore sur verre fritté. On recueille 19,2 g de cristaux. Ceux-ci sont dissous dans 80 cm³ d'eau et portés 5 minutes à l'ébullition pour éliminer, s'il en était besoin, l'acide acétique et la cyano-2 cyclopentanone.

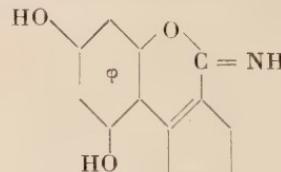
La solution refroidie est neutralisée très exactement par l'ammoniaque diluée. Des cristaux jaunes précipitent. On filtre et recueille 15 g de produit brut. F : 263°-265° (Rdt : 75 p. 100).

Par recristallisation dans la pyridine le point de fusion atteint 268°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,25 ; H, 5,50 ; N, 6,65. — Calc. : C, 71,64 ; H, 5,47 ; N, 6,96.

En milieu acide la solution présente une fluorescence bleue, qui vire au vert en milieu basique. La solution pyridinique présente également cette fluorescence. En solution alcoolique la fluorescence d'un vert très lumineux est particulièrement nette. Par ébullition de la base libre avec SO₄H₂ à 50 p. 100 ou HCl 10 N, la fonction imine est hydrolysée : on obtient la cyclopenténol-3-4 hydroxy-7 coumarine — F : 247° — déjà décrite par S. Z. Ahmad et R. D. Desai (⁵¹) et D. Pillon (⁵²).

IMINO-2 TRIMÉTHYLÈNE-3-4 DIHYDROXY-5-7 COUMARINE ($C_{12}H_{11}NO_3$) :



(⁵²) D. PILLO, Bull. Soc. Chim. Fr., 1952, 3-4, 329.

Dans un ballon à long col de 50 cm³, on introduit : 3,15 g (M/40) de phloroglucine et 2,72 g (M/40) de cyano-2 cyclopentanone. On ajoute alors au mélange 10 cm³ d'acide acétique cristallisant et 2 cm³ d'acide sulfurique pur. Le contenu du ballon s'échauffe et jaunit lors de l'addition de l'acide sulfurique. On le porte à 100° pendant 4 minutes. Au refroidissement il se forme une abondante cristallisation, puis une prise en masse du mélange.

Les cristaux sont essorés et recristallisés dans une solution d'acide sulfurique à 10 p. 100. On recueille 7 g de cristaux de couleur jaune pâle.

Le produit brut, dissous dans l'eau, et neutralisé exactement par l'ammoniaque diluée, donne un abondant précipité jaune. Le produit obtenu, cristallisé avec une molécule d'eau, a un point de fusion supérieur à 300°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 60,65 ; H, 6,25 ; N, 5,75. — *Cale.* : C, 59,88 ; H, 5,53 ; N, 5,95.

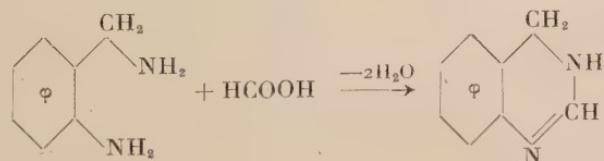
L'hydrolyse acide de ce produit conduit à la coumarine correspondante. F : 273°.

N. B. — Si l'on désire obtenir l'imino-coumarine anhydre, l'expérience est vouée à l'échec, car ce produit se décompose par l'eau de cristallisation qui est éliminée.

C. — Synthèse de tétrahydropyrimidines.

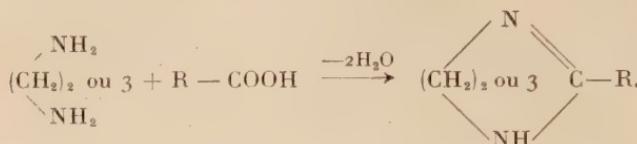
Nous avons signalé, au chapitre III, que la configuration *trans* de l'aminométhyl-2 aminocyclopentane rendait infructueux les essais de cyclisation pyrimidinique par action des aldéhydes ou des cétones. Cette configuration n'est plus exclusive de cette cyclisation, si l'on fait réagir sur la diamine les acides carboxyliques ou leurs esters.

L'action des acides organiques sur les diamines de toute structure, a déjà fait l'objet de nombreuses publications. Gabriel et S. Colmann (53), chauffant soit l'acide formique avec l'*o*-aminobenzylamine, soit le formiate de sodium avec le bromhydrate de la même diamine, obtiennent, avec des rendements de 4 p. 100 dans le premier cas et de 65 p. 100 dans le second cas, la dibydroquinazoline :



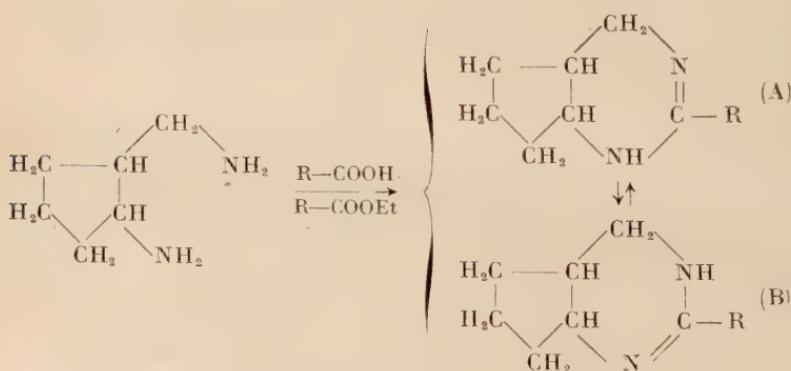
(53) GABRIEL et S. COLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1904, 37, 3643.

Riebsomer⁽⁵⁴⁾ met en contact des diamines aliphatiques-1-2 et -1-3 avec des acides carboxyliques très nombreux ; après élimination de l'eau formée, il isole, sans donner de rendements précis, des imidazolines ou des tétrahydropyrimidines :



Nous avons donc tenté ces mêmes opérations avec l'aminométhyl-2-aminocyclopentane, et suivant les travaux de Paulus⁽⁵⁵⁾ sur la condensation de l'*o*-phénylène-diamine avec les acides carboxylés, indiquant la proportion de 4 à 5 molécules d'acide par molécule de diamine, nous avons utilisé cette proportion pour obtenir les tétrahydropyrimidines avec des rendements bruts de 75 à 90 p. 100. La purification est malheureusement délicate, des polymérisations difficiles à éviter se produisant à la distillation.

Ces difficultés ont été très réduites en remplaçant les acides par leurs esters éthyliques. En proportions équimoléculaires la diamine et l'ester se condensent et les tétrahydropyrimidines sont obtenues avec des rendements quasi quantitatifs. En raison de la lenteur de la réaction, on récupère l'ester qui n'a pas réagi, et le produit de cyclisation est obtenu à l'état presque pur dès la première distillation ; cette absence de polymérisation est un avantage sur la réaction effectuée avec les acides :



Bien qu'on puisse, en théorie du moins, obtenir deux composés tau-

⁽⁵⁴⁾ J. L. RIEBSOMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1629.

⁽⁵⁵⁾ PAULUS, *Thèse Fribourg*, 1909.

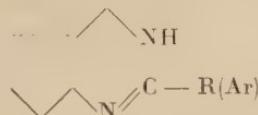
tomères, les travaux de Gabriel et Colmann nous conduisent à admettre la présence prépondérante de la forme « B », que l'on travaille avec l'acide ou son ester.

Les tétrahydropyrimidines sont distillables sous pression réduite. Leurs points de fusion, assez bas, rendent leur cristallisation plus ou moins facile, même après rectification. Leur odeur forte et particulièrement désagréable rappelle celle de l'acétamide. Solubles dans l'eau, l'alcool, le benzène, le chloroforme, le cyclohexane, elles sont par contre insolubles dans l'éther. Laissées à l'air, les tétrahydropyrimidines deviennent déliquescentes. Ce caractère hygroscopique, souligné par H. Chitwood⁽⁵⁶⁾, ne permet pas la précision de l'analyse pondérale.

Les picrates des tétrahydropyrimidines, faciles à obtenir, sont bien cristallisés et aisément purifiables. Ils permettent ainsi l'identification certaine de ces dérivés de cyclisation. De plus, les tétrahydropyrimidines peuvent s'hydrolyser à chaud en solution sulfurique, pour redonner l'acide correspondant et le sulfate de l'aminométhyl-2 amino-cyclopentane. Ces propriétés sont d'ailleurs celles des alcooyl glyoxalides décrites par Chitwood.

Partie expérimentale.

ALCOYL-2 TRIMÉTHYLÈNE-5-6 TÉTRAHYDRO-3-4-5-6 PYRIMIDINES :



TRIMÉTHYLÈNE-5-6 TÉTRAHYDRO-3-4-5-6 PYRIMIDINE ($C_7H_{12}N_2$).
R = H. — *1^o Méthode à partir de l'acide formique.* — Dans un ballon de 500 cm³, surmonté d'un réfrigérant à reflux, et muni d'une ampoule à brome, on introduit d'abord 28 g (M/4) d'aminométhyl-2 amino-cyclopentane fraîchement rectifié, puis, goutte à goutte, en refroidissant, 46 g (M) d'acide formique pur. Il se produit un fort échauffement. Après addition, on laisse reprendre la température ambiante, puis on chauffe 15 heures à reflux.

On chasse alors l'acide fermique en excès, sous pression normale, puis distille sous pression réduite. On recueille alors sous 16 mm : 16 g entre 158° et 160°.

Il y a un résidu assez important dans le ballon ; la fraction 158°-160° se prend en masse. F : 49°5.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 22,41. — *Calc.* : N, 22,61.

(⁵⁶) H. Chitwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2424.

2^o Méthode à partir du formiate d'éthyle. — Dans un ballon de 500 cm³, on introduit successivement 24 g d'aminométhyl-2 aminocyclopentane en solution dans 100 cm³ de cyclohexane, puis 14 g de formate d'éthyle fraîchement rectifié ; il se produit alors un vif échauffement. On porte 1 heure à reflux à l'ébullition, puis on chasse, sous pression normale, l'azétopte eau-alcool-cyclohexane. On recueille ensuite sous 24 mm :

$$\begin{aligned} 6 \text{ g}, t^{\circ} &< 167^{\circ}, \\ 30 \text{ g}, 167^{\circ} &< t^{\circ} < 168^{\circ}. \end{aligned}$$

Par rectification sous 21 mm on isole : 28 g de tétrahydropyrimidine distillant entre 164° et 165° et cristallisant en aiguilles blanches. F : 49°-50° (Rdt : 88 p. 100).

Picrate de la triméthylène-5-6 tétrahydro-3-4-5-6 pyrimidine (C₁₃H₁₅N₅O₇). — 2 g d'acide pierrique, dissous dans le minimum d'alcool bouillant, sont additionnés à 1 g de la tétrahydropyrimidine ; il se produit un vif échauffement et une abondante précipitation de picrate.

Après recristallisation dans le mélange eau-alcool à 25 p. 100 d'alcool, jusqu'à point de fusion constant, on obtient des aiguilles jaune serin. F : 100°5.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 19,70. — Calc. : N, 19,82.

3^o Méthode à l'orthoformiate d'éthyle. — 74 g (M/2) d'orthoformiate d'éthyle sont chauffés à reflux dans un ballon de 500 cm³ avec 28 g (M/4) d'aminométhyl-2 aminocyclopentane et 3 gouttes de HCl concentré.

Après 15 heures de chauffage, on chasse l'alcool formé sous pression normale, puis on recueille sous 21 mm :

$$\begin{aligned} 1 \text{ g}, t^{\circ} &< 164^{\circ}, \\ 18 \text{ g}, 164^{\circ} &< t^{\circ} < 165^{\circ}. \end{aligned}$$

Il se forme un résidu assez important dans le ballon à distiller (environ 10 g).

La fraction 164°-165° se prend en masse. C'est la triméthylène-5-6 tétrahydro-3-4-5-6 pyrimidine, identifiée par son point de fusion et son picrate, identiques aux précédents.

Le rendement, calculé par rapport à cette fraction, est de 58 p. 100.

MÉTHYL-2 TRIMÉTHYLÈNE-5-6 TÉTRAHYDRO-3-4-5-6 PYRIMIDINE (C₈H₁₄N₂). R = CH₃. — *1^o A partir de l'acide acétique.* — On porte à reflux pendant 15 heures, dans un ballon de 500 cm³, 28 g d'aminométhyl-2 aminocyclopentane, et 100 cm³ d'acide acétique cristallisant. On chasse ensuite la majeure partie de l'acide en excès et on chauffe encore 1 heure au bain d'huile.

Par distillation sous pression normale on recueille : 28 g de produit

bouillant entre 245° et 260° et cristallisant difficilement par refroidissement. F : 38°-39°. Le rendement atteint ainsi 88 p. 100.

Nous n'avons pu faire l'analyse de ce produit trop hygroscopique.

Picrate de la méthyl-2 triméthylène-5-6 tétrahydro-3-4-5-6 pyrimidine ($C_{14}H_{17}N_5O_7$). — Ce dernier est préparé en ajoutant 2 g d'acide picrique en solution alcoolique saturée bouillante, à 1,4 g de tétrahydropyrimidine brute. On recueille ainsi 3 g de produit recristallisé dans l'alcool absolu. F : 157°-158°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 19,13. — Calc. : N, 19,07.

2° A partir de l'acétate d'éthyle. — Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux, on porte 15 heures à l'ébullition un mélange de 28 g (M/4) d'aminométhyl-2 aminocyclopentane et 125 cm³ d'acétate d'éthyle.

On chasse alors le solvant, l'eau et l'alcool formés, sous pression normale. On recueille ensuite 31 g de produit bouillant sans palier entre 170° et 300°.

Par rectification de cette fraction sous 13 mm on sépare :

7 g, $t^0 < 168^\circ$, constitués probablement par de la diamine n'ayant pas réagi, et 20 g entre 168° et 170° et se prenant peu à peu en masse. F : 39°.

Nous avons identifié la méthyl-2 triméthylène-5-6 tétrahydro-3-4-5-6 pyrimidine par son picrate, préparé de la même manière que précédemment et de point de fusion identique.

PHÉNYL-2 TRIMÉTHYLÈNE-5-6 TÉTRAHYDRO-3-4-5-6 PYRIMIDINE ($C_{13}H_{16}N_2$). Ar = C₆H₅. — Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux, on chauffe 15 heures, à l'ébullition, 11,2 g (M/10) d'aminométhyl-2 aminocyclopentane et 15 g (M/10) de benzoate d'éthyle pur.

On chasse ensuite l'alcool et l'eau formés sous un léger vide et on recueille sous 16 mm :

$$\begin{aligned} 1 \text{ g}, t^0 &< 225^\circ, \\ 16 \text{ g}, 225^\circ &< t^0 < 230^\circ. \end{aligned}$$

Le produit cristallise et fond à 47°-48°.

Picrate de la phényl-2 triméthylène-5-6 tétrahydro-3-4-5-6 pyrimidine ($C_{19}H_{19}N_5O_7$). — 2,5 g d'acide picrique en solution alcoolique bouillante sont additionnés d'une solution de 2 g de tétrahydropyrimidine dissous dans 10 cm³ d'éthanol. Par refroidissement, des aiguilles jaunes de picrate se forment. On essore sur verre fritté et sèche sous vide. On recueille 4,2 g de cristaux. F : 177°.

Une recristallisation dans l'alcool absolu ne modifie pas le point de fusion.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. p. 100 : N, 15,80. — Calc. : N, 16,30.

BENZYL-2 TRIMÉTHYLÈNE-5-6 TÉTRAHYDRO-3-4-5-6 PYRIMIDINE ($C_{14}H_{18}N_2$). Ar = —CH₂—C₆H₅. — Dans un ballon de 50 cm³ on introduit 5,6 g (M/20) d'aminométhyl-2 aminocyclopentane et 8,2 g (M/20) de phénylacétate d'éthyle pur. On chauffe au bain d'huile à 150° pendant 15 heures, puis on distille l'alcool et l'eau formés.

Par distillation sous 13 mm on recueille :

8 g avant 247°
et 5 g entre 247° et 250°.

Le produit se gélifie au refroidissement et ne peut être recristallisé.

Picrate de la benzyl-2 triméthylène-5-6 térahydro-3-4-5-6 pyrimidine ($C_{20}H_{21}N_5O_7$). — On le prépare par la méthode décrite à propos des autres tétrahydropyrimidines. Il se présente sous forme d'aiguilles jaunes. F : 155°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 15,56. — Calc. : N, 15,80.

CONCLUSION

Dans ce travail de recherches sur l'imino-2 cyanocyclopentane, son dérivé hydrolysé : la cyano-2 cyclopentanone, et son dérivé d'hydrogénéation : l'aminométhyl-2 aminocyclopentane, nous avons obtenu les résultats suivants :

1^o Les dérivés N-substitués de l'imino-2 cyanocyclopentane se forment par action des amines primaires sur la cyano-2 cyclopentanone. Ils sont bien cristallisés et facilement purifiables, et se prêtent aisément à l'identification des amines primaires par leurs points de fusion très nets.

De plus, les dérivés N-aryl substitués peuvent, sous l'action de Cl₃Al, se cycliser en γ -aminopyridines correspondantes ou amino-12 dihydro-2-3 β -quinindènes.

2^o Les amines secondaires se condensent avec la cyano-2 cyclopentanone. A quelques exceptions près, les produits d'addition se déshydratent en dialcoylamino-2 cyclopentènes- Δ_1 nitriles.

3^o L'aminométhyl-2 aminocyclopentane condensé avec les cétones et les aldéhydes peu volatils, conduit aux diimines correspondantes avec de bons rendements, et par action sur les acides carboxyliques, ou mieux sur leurs esters, il permet d'isoler les alcoyl-2 triméthylène-5-6 tétrahydro-3-4-5-6 pyrimidines.

4^o Les diamines-1-3 cyclopentaniques : primaires-secondaires, primaires-tertiaires et bisecondaires sont préparées par réduction, au moyen du sodium et de l'alcool, des alcoyl (ou aryl) imino-2 cyanocyclopentanes, des dialcoylamino-2 cyclopentène- Δ_1 nitriles et des diimines dérivées de l'aminométhyl-2 aminocyclopentane.

5^o La cyano-2 cyclopentanone condensée avec les polyphénols donne des imino-2 cyclopenténylecoumarines, composés qui n'avaient pas encore été isolés.

Notre travail nous paraît donc constituer une base de départ intéressante pour la préparation, à partir des β -iminonitriles :

- 1) des diamines-1,3 de toutes classes ;
- 2) des dérivés de l'amino-4 pyridine ;
- 3) de composés azotés de la série de la coumarine.

Enfin, les azastéroïdes, obtenus par cyclisation des naphtylimino-2 cyanocyclopentanes, peuvent peut-être, soit par leur analogie avec les stérols, soit par leurs rapports avec certains carbures cancérogènes, servir de point de départ à des recherches biochimiques de grand intérêt.

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES CONSTITUÉS
PAR SO₃ GAZEUX
EN PRÉSENCE D'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE
ET D'ANHYDRIDE ARSÉNIEUX.
HYPOTHÈSES
SUR LE MÉCANISME DES RÉACTIONS (*)

Par JEAN BERNARD

INTRODUCTION

L'orientation de notre travail n'a été définitive qu'après d'assez longs tâtonnements. Nous avions initialement l'intention d'étudier le comportement thermique des binaires SO₂ — SO₃ et éventuellement quelques propriétés chimiques de l'anhydride sulfurique en milieu anhydride sulfureux liquide. De nombreuses expériences ont été faites en ce sens mais leur reproductibilité demeurait insuffisante. Cet échec partiel (une partie du diagramme thermique a pu être tracé) était imputable à une dessiccation insuffisante du milieu réactionnel entraînant une solidification de SO₃ par polymérisation irréversible. Il était donc indispensable de mettre d'abord au point une méthode de préparation de SO₃ suffisamment efficace pour que ce corps ne se polymérise pas et puisse être conservé liquide, tout au moins en tube scellé, durant quelques

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 5 juin 1957 devant la Commission d'examen.

jours. La description de la méthode utilisée fait l'objet du premier chapitre de ce mémoire.

Nous avons été amené au cours de cette préparation à utiliser systématiquement l'anhydride phosphorique comme agent de déshydration et comme agent de stockage du SO₃ préparé. L'importance du rôle joué par P₂O₅ nous a conduit alors à étudier d'une façon plus précise le comportement du système hétérogène SO₃ — P₂O₅. Initialement cette étude n'avait qu'un but purement descriptif : il s'agissait de déterminer entre quelles limites de températures le stockage pouvait avoir lieu de façon effective et comment variait la proportion de SO₃ retenu en fonction de divers facteurs. Mais il nous est très vite apparu qu'elle pouvait servir de point de départ à un travail plus important qui nous amènerait à comparer le comportement de SO₃ vis-à-vis de divers oxydes d'éléments du groupe VB. C'est finalement ce but que nous avons cherché très partiellement à atteindre. Deux raisons essentielles nous ont conduit à penser que ce domaine pouvait être intéressant et méritait d'être exploré de plus près.

1^o Les travaux qui ont été faits sur ce sujet sont anciens et n'ont pas été repris depuis la fin du XIX^e siècle. C'est ainsi que l'essentiel, sinon la totalité, de nos connaissances sur les deux systèmes P₂O₅ — SO₃ et As₂O₃ — SO₃ est dû à quelques mémoires originaux de Weber et d'Adie parus entre 1884 et 1891 auxquels nous ferons fréquemment appel par la suite.

Seuls, les systèmes formés par les oxydes de l'azote et SO₃ ont fait l'objet de récents travaux, souvent d'ailleurs en contradiction avec les travaux plus anciens. On peut citer par exemple l'étude du système N₂O₅ — SO₃ effectuée en 1952 par Gerdink et Eriks (*).

2^o Les produits vendus dans le commerce depuis 1948 sous le nom de « Sulfan » et fabriqués, sous licence américaine, par la General Company de New York (filiale de l'Allied chemical and Dye corp.) sont obtenus en ajoutant à l'anhydride sulfurique des quantités très faibles, de l'ordre de 1 p. 100 de divers agents stabilisateurs. L'idée d'éviter la polymérisation de SO₃ par adjonction d'un produit convenable n'était pas nouvelle et quelques grandes firmes avaient déjà déposé des brevets en ce sens. C'est ainsi que Rhodiocéta avait déposé en mars 1938 un brevet revendiquant la stabilisation de SO₃ à l'état liquide par adjonction de divers anhydrides aliphatiques et en particulier d'anhydride acétique, particulièrement efficace. Il n'était pas impegnable que les anhydrides du groupe VB possèdent la même propriété, à des degrés divers. Quoique nous ne nous soyons pas étendu par la suite sur cet

(*) H. GERDING et K. ERIKS, Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas, 71, juillet 1952.

aspect de la question, elle a certainement été pour une grande part dans le choix de notre sujet.

Bien entendu, le but que nous nous proposions était très vaste et nous avons été contraint à nous limiter à l'étude de deux systèmes particuliers P₂O₅ — SO₃ et As₂O₃ — SO₃. Le choix n'est pas *a priori* très heureux : il eût été préférable de comparer deux oxydes au même degré d'oxydation. Ce sont surtout des raisons de simplicité technique, toutes relatives d'ailleurs, qui nous y ont conduit. Nous verrons cependant que des comparaisons fructueuses peuvent être faites entre ces deux systèmes.

Le second chapitre résume les recherches auxquelles nous nous sommes livré sur le système hétérogène constitué par P₂O₅ et SO₃ gazeux. Aucun travail antérieur n'ayant été publié sur ce sujet (les articles de Adie et de Weber se rapportent au système constitué par P₂O₅ en présence de SO₃ liquide, sous pression) nous avons cherché à mettre au point une méthode expérimentale convenable, permettant d'identifier d'éventuels composés définis P₂O₅, *n*SO₃ et d'étudier leur domaine de stabilité. Les difficultés sont assez considérables et proviennent essentiellement de la facilité avec laquelle SO₃ se polymérise au contact des moindres traces d'humidité. Après divers essais infructueux de dosages chimiques discontinus, nous avons finalement adopté la technique suivante, qui nous a donné toute satisfaction :

— Passage de SO₃ à pression constante sur un échantillon d'anhydride phosphorique suspendu à l'extrémité d'un ressort de verre de silice ou de Pyrex.

— Mesure des allongements du ressort à des intervalles de temps égaux.

Il est ainsi possible de déterminer les limites de fixation dans des conditions expérimentales données et de faire varier celles-ci de façon systématique. L'expérience nous ayant montré que les courbes de fixation pouvaient être obtenues d'une façon très précise, il nous a paru alors intéressant d'étudier la cinétique des réactions de fixation et leur mécanisme. Cette étude cinétique a été assez poussée et nous a conduit à des résultats intéressants en eux-mêmes.

Nous n'avons pas — et il s'agit là d'une lacune dont seul le manque de temps dont nous disposions est la cause — envisagé le système P₂O₅ — SO₃ liquide.

Le troisième chapitre est consacré au système As₂O₃ sclide — SO₃ gazeux. Les méthodes expérimentales utilisées sont voisines de celles employées dans le chapitre précédent. Toutefois, les phénomènes mis en jeu sont nettement plus complexes et nous avons mis en évidence deux types distincts de réactions de fixation. L'un à température inférieure à 60° C et l'autre au-dessus de 200° C. La complexité de ce système ne nous a pas permis d'en faire une étude cinétique aussi poussée que dans le cas de P₂O₅.

CHAPITRE PREMIER

Préparation de SO₃ anhydre.

Nous avons jugé inutile de rappeler les propriétés physiques des diverses variétés de SO₃.

On pourra se reporter à ce sujet aux travaux de Berthoud (¹), Baker (²), Smits et Schoemaker (³) (⁴), Grau et Röth (⁵).

La difficulté essentielle de préparation de SO₃ γ provient du fait qu'une très faible quantité d'eau, 0,225 mg par kilogramme de SO₃ d'après Grau et Röth, suffit pour amorcer un processus complexe d'hydratation et de polymérisation conduisant à une seconde variété, notée SO₃ β solide à température ordinaire et se présentant sous forme de cristaux blanches semblables à l'amiante.

Le problème important de la conservation et éventuellement de l'utilisation de SO₃ liquide peut être abordé de deux façons :

a) Déshydrater d'une façon très complète l'anhydride obtenu par une première distillation et c'est ce que nous avons essayé de faire.

b) Ajouter à SO₃ plus ou moins anhydre un composé chimique jouant le rôle de « stabilisateur » en assez petite quantité pour ne pas gêner dans les utilisations ultérieures.

Cette seconde méthode donne d'excellents résultats et a permis, depuis 1948, de commercialiser SO₃ liquide (cf. à ce sujet les références (⁶), (⁷), (⁸), (⁹) et (¹⁰)).

Une seconde difficulté, très gênante dans la pratique, provient de ce que les graisses usuelles de rodages et de robinets, y compris les graisses de silicone, résistent mal à l'action prolongée de SO₃.

En particulier, les silicones en contact avec SO₃ donnent rapidement naissance à des produits brunâtres, assez fluides, coulant le long des parois de l'appareil et nécessitant des nettoyages fréquents.

(¹) BERTHOUD, *J. Chim. Phys.*, 1923, **20**, 77.

(²) BAKER, *Journ. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 1213.

(³) SMITS et SCHOEMAKER, *Journ. Chem. Soc.*, 1924, **125**, 2554.

(⁴) SMITS et SCHOEMAKER, *Journ. Chem. Soc.*, 1926, **129**, 1108.

(⁵) GRAU et RÖTH, *Z. anorg. Chem.*, 1930, **188**, 173.

(⁶) U. S. P. n° 2 403 459 du 29 novembre 1943.

(⁷) Notice de la General Chemical Cy. (New York).

(⁸) *Industrie Chimique*, mars 1949, n° 380, 49-50.

(⁹) J. BIGEON, *Industrie Chimique*, avril 1953, n° 429.

(¹⁰) J. BIGEON, *Industrie Chimique*, mai 1953, n° 430.

Les autres graisses que nous avons été conduit à utiliser :

- acide pyrophosphorique,
- acide pyrophosphorique et tale,
- anhydride phosphorique et oléum,

ne nous ont pas non plus donné toute satisfaction, soit à cause du grippage rapide des robinets, soit à cause d'une tension de vapeur d'eau non négligeable rendant aléatoire la préparation de SO₃ anhydre.

La coexistence de ces deux difficultés nous a conduit à mettre au point un appareil construit entièrement en Pyrex et dont l'originalité consiste dans les caractères suivants :

— Trois distillations successives permettent de passer de l'oléum de départ au produit anhydre recueilli.

— Emploi systématique de la réaction d'équilibre :



- Absorption du SO₃ non condensé par l'orthodichlorobenzène.
- Élimination presque totale des robinets (un seul robinet R, placé d'ailleurs en dehors du circuit principal, sert de robinet de sécurité). Il a été impossible, par contre, d'éliminer les rodages, mais aucun rodage ne se trouve sur le trajet suivi par SO₃ lors de la dernière distillation.

Description de l'appareil et préparation de SO₃ (fig. A). — Les distillations successives se font sous courant d'azote, préalablement séché par

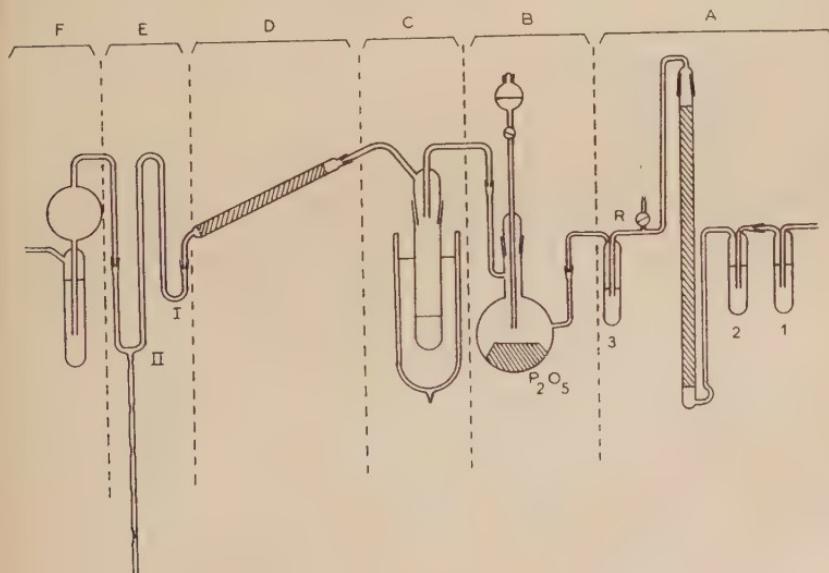


Fig. A.

passage à travers deux barboteurs à SO_4H_2 et une longue colonne à P_2O_5 .

L'éléum est introduit goutte à goutte dans le flacon B, de capacité 250 cm³, rempli au préalable de P_2O_5 R.P. Un chauffage progressif à 200°-250° conduit à une distillation lente et régulière de SO_3 qui, entraîné par le courant d'azote, se condense dans C, maintenu à 0°. Entre B et la colonne P_2O_5 est placé un barbiteur à SO_4H_2 concentré, muni d'un robinet R. Le rôle de ce barbiteur est d'empêcher, en cas de surpression un reflux de SO_3 vers la colonne à P_2O_5 . Le robinet, placé sur une dérivation, sert de robinet de sécurité en cas de surpression et est maintenu ouvert lorsque l'on scelle les ampoules.

Lorsqu'une quantité suffisante de SO_3 a été distillée (10 à 15 g environ), C est porté lentement à une température de 60°-70° (rappelons à ce sujet que SO_3 γ bout à 44°). SO_3 distille alors et est retenu partiellement dans une longue colonne à P_2O_5 légèrement inclinée. La partie non retenue est absorbée en F par de l'ortho-dichlorobenzène technique. Aucune condensation n'a lieu, dans ces conditions, dans la partie E de l'appareil.

Conformément à une observation déjà faite par Grau et Röth, la distillation n'est jamais complète. Même à 05°, il reste en C une quantité non négligeable de SO_3 solide, affectant assez curieusement la forme d'un cône de gaze à mailles serrées.

Lorsque la distillation est pratiquement achevée, P est chauffé sur toute sa longueur jusqu'à une température de 200°-250°. Il se produit alors une brusque surpression et SO_3 liquide coule dans l'anse I. Il est intéressant de remarquer que, si D est chauffé vers 200°-250° pendant que le contenu de C distille, l'obtention de SO_3 liquide stable est beaucoup plus aléatoire. Il intervient sans doute une question de temps de contact.

Un très léger chauffage de l'anse I (40° environ) conduit à une nouvelle distillation de SO_3 qui ruisselle le long de l'anse II et s'écoule dans les 4 ou 5 petites ampoules placées au fond de cette anse. Ces ampoules sont ensuite successivement scellées à la lampe, le robinet R étant ouvert au moment où l'on scelle une ampoule donnée.

La présence de l'anse I n'est plus absolument nécessaire mais nous a paru préférable pour plusieurs raisons :

a) La sublimation de P_2O_5 est loin d'être négligeable à 200°. La petite quantité de P_2O_5 entraîné est retenue dans I.

b) Nous avons déjà dit qu'un contact prolongé de SO_3 avec les graisses de rodage conduit à des produits fluides, entraînés par le ruissellement de SO_3 . Ces produits, aisément détectables à cause de leur couleur, sont également retenus en I.

c) La quantité de SO₃ immédiatement utilisable peut ainsi être aisément appréciée et le remplissage des ampoules en est grandement facilité.

F est un barboteur rempli d'ortho-dichlorobenzène technique et muni à sa partie supérieure d'une ampoule de sécurité.

Retenant une idée de Friedel⁽¹¹⁾ utilisée par l'auteur dans le but de séparer l'ortho-dichlorobenzène du paradichlorobenzène, nous avons préféré utiliser comme absorbeur l'ortho-dichlorobenzène plutôt que SO₄H₂ concentré. L'efficacité est beaucoup plus grande : une hauteur d'ortho-dichlorobenzène d'environ 15 cm suffit pour retenir intégralement SO₃ et supprimer toutes les fumées au contact de l'air. De plus, la sulfone obtenue peut être manipulée sans danger et ne fume pas au contact de l'eau.

Le produit obtenu est parfaitement limpide, très mobile et peut être conservé sous cette forme durant plusieurs mois. C'est ainsi que tous les échantillons préparés en janvier 1953 sont encore parfaitement liquides, sauf l'un d'entre eux, qui s'est brusquement polymérisé au bout de huit mois. Les constantes physiques des produits obtenus n'ont pas été étudiées d'une façon systématique. Nous avons cependant observé que la cristallisation avait effectivement lieu aux environs de 17° C et que le phénomène était parfaitement réversible (cette réversibilité est un critère très sûr de la stabilité du SO₃ et de sa parfaite dessiccation).

Remarque. — Le contenu des diverses ampoules préparées au cours d'une même expérience n'a pas la même stabilité. Nous avons constaté, comme un fait très général, que l'ampoule placée au-dessous de toutes les autres (rappelons que les ampoules sont, au cours de la préparation, placées les unes au-dessous des autres par séries de 4 ou 5) contient généralement un produit peu stable et se polymérisant aisément. La cause de ce phénomène est probablement la suivante : malgré les précautions prises, les parois des diverses ampoules ne sont jamais parfaitement anhydres. Au cours de la distillation définitive du SO₃, celui-ci ruisselle le long des parois et entraîne les faibles traces d'eau qui y pouvaient subsister. On comprend ainsi que la dernière ampoule recueille finalement de l'anhydride sulfurique peu stable, puisque ayant collecté toute l'eau absorbée le long des parois, alors que les autres ampoules sont parfaitement desséchées. Il est possible que le succès de la méthode très simple que nous avons utilisée provienne de ce seul fait.

(11) G. FRIEDEL et J. M. CRAFTS, *Ann. Chim. Phys.*, 1887 [6], **10**, 412.

CHAPITRE II

Etude de la fixation de SO₃ sur P₂O₅.

Comme nous l'avons déjà dit, c'est l'importance du rôle joué par P₂O₅ dans la préparation de SO₃ anhydre qui nous a conduit à entreprendre une étude plus poussée du système constitué par ces deux corps. Nous nous étions d'abord placé d'un point de vue purement pratique, cherchant à évaluer d'une façon systématique le « rendement de la fixation » — c'est-à-dire le rapport entre le nombre de moles de SO₃ fixées sur une colonne à P₂O₅ donnée et le nombre de moles de SO₃ passant sur cette même colonne — en fonction des divers facteurs (longueur et température de la colonne, tension de vapeur de SO₃). Nous n'avons pas jugé nécessaire d'exposer en détail les résultats obtenus et nous nous contenterons d'en résumer l'essentiel :

Pour une tension de vapeur de SO₃ initialement de l'ordre d'une atmosphère, la fixation n'a lieu que si la température de la colonne de P₂O₅ est inférieure à environ 70° C. Elle a lieu d'autant plus rapidement que la température est plus basse. Le rendement qui augmente d'abord très vite en fonction de la longueur de la colonne tend rapidement vers une valeur limite. Il n'y a aucun intérêt pratiquement à dépasser une longueur de l'ordre de 30 cm. Ces faits s'interprètent très bien, comme nous le verrons par la suite, en admettant l'existence d'une réaction réversible du type :



Quelques modifications simples apportées à l'appareil décrit précédemment (fig. A) nous permettaient de déterminer séparément :

- le poids total de SO₃ utilisé ;
- l'augmentation de poids des diverses colonnes à P₂O₅ à un instant donné ;
- le poids de SO₃ non fixé sur les colonnes, retenu intégralement dans une série d'absorbeurs à ortho-dichlorobenzène.

La méthode utilisée, quoique précise — l'erreur relative moyenne est de l'ordre de 1 p. 100 pour un poids de SO₃ utilisé d'environ 0,5 g — est d'une mise en œuvre délicate et se prête mal à l'étude systématique de la réaction de fixation.

Ces diverses considérations nous ont amené à mettre au point un second dispositif permettant d'étudier la fixation de SO₃ sur P₂O₅ de façon pratiquement continue.

Nous étudierons successivement la méthode utilisée et les résultats parfaitement reproductibles qu'elle nous a permis d'obtenir.

I. Méthode utilisée. Description de l'appareil. — Le montage permet de déterminer, d'une façon continue, le poids de SO₃ fixé sur une quantité connue de P₂O₅ et de mettre en évidence les combinaisons éventuelles entre ces deux corps. L'appareil comporte essentiellement (fig. B):

— Un ressort hélicoïdal en Pyrex d'une longueur d'environ 25 cm à vide et d'une dureté de l'ordre de 1 g/cm, soudé à sa partie supérieure au tube central T.

— Une nacelle en Pyrex d'un poids de quelques grammes destinée à recevoir le P₂O₅ distillé est suspendue au ressort précédent par trois griffes. Le fond de la nacelle est muni d'une pointe de verre dont on repère l'extrémité par visée à l'aide d'un cathétomètre.

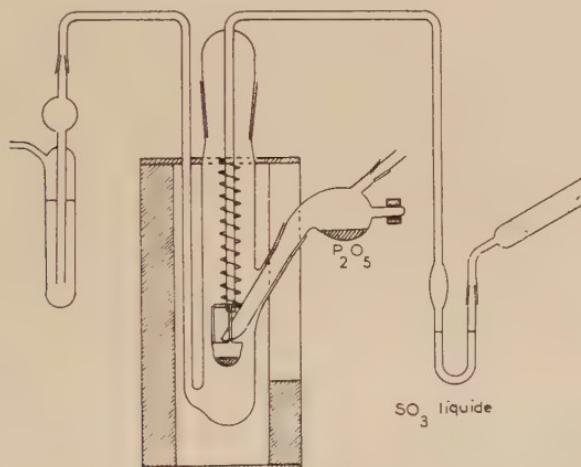


Fig. B.

— Une enceinte en Pyrex d'un diamètre intérieur de l'ordre de 4 cm et d'une longueur d'environ 40 cm, munie d'une ouverture latérale L, d'une évacuation E et d'un rodage R à la partie supérieure.

— L'ouverture latérale L a un double but :

— permettre de distiller une quantité donnée de P₂O₅ à l'intérieur de la nacelle, sans qu'à aucun moment ni la nacelle, ni le P₂O₅ ne se trouvent en contact avec l'air humide, ce qui est absolument nécessaire pour obtenir des mesures valables. L'appareil annexe destiné à la distillation du P₂O₅ RP n'a été représenté que très schématiquement et sa réalisation est en fait assez délicate ;

— permettre, après distillation de P₂O₅, d'introduire une gaine de thermomètre. Le réservoir de celui-ci, placé obliquement peut ainsi être rendu très proche de la nacelle et la température est définie avec une bonne précision.

L'arrivée de SO_3 se fait par le tube central T et l'évacuation dans un barboteur à ortho-dichlorobenzène par E. Le balayage de la nacelle est ainsi assuré d'une façon très efficace et l'on ne risque pas de condensations accidentielles sur le ressort, tout au moins pour des expériences ne durant pas plus de 4 ou 5 heures.

Tout cet ensemble est placé à l'intérieur d'un four à résistance vertical muni d'une fenêtre latérale s'étendant sur les 2/3 de sa longueur et permettant de viser latéralement la pointe de verre à l'aide d'un cathétomètre (un volet d'amiante, réglable en hauteur, permet d'obturer presque complètement cette ouverture, sauf au niveau de la pointe et assure un meilleur calorifugeage).

La marche d'une expérience est alors la suivante :

1^o Lavage et séchage à l'étuve des diverses parties de l'appareil.

2^o Mise en place. Le tube T prolongé par l'anse à condensation A est raccordé à l'appareil générateur de SO_3 décrit dans la première partie de cette étude. D, contenant une réserve de P_2O_5 RP, est également raccordé au rodage R.

3^o Four porté à 200°-300° cependant que l'appareil est balayé dans le sens E → A par un courant d'azote sec. On assure ainsi un excellent séchage de tout l'ensemble (un séchage sous vide ne nous a pas semblé nécessaire et aurait nécessité l'emploi très gênant de robinets sur le circuit principal).

4^o Distillation de P_2O_5 sous courant d'azote sec. La visée de la pointe au cathétomètre permet d'arrêter la distillation lorsqu'une quantité convenable est tombée dans la nacelle.

Allongement du ressort : *l*.

5^o D est enlevé rapidement et remplacé par la gaine de thermomètre.

6^o Le barboteur à ortho-dichlorobenzène est mis en place, le courant d'azote rétabli dans le sens normal par le jeu d'un robinet à trois voies et la pointe de verre ramenée au zéro du cathétomètre. Il est alors essentiel de ne plus toucher à l'appareil.

7^o Distillation d'une petite quantité convenable de SO_3 liquide dans l'anse A plongée dans un thermostat. L'azote, barbotant dans SO_3 liquide, entraîne celui-ci et sa fixation sur P_2O_5 est appréciée par le déplacement de la pointe de visée.

Les opérations préalables sont longues et assez délicates mais l'appareil une fois monté fonctionne bien et les résultats obtenus sont parfaitement reproductibles.

Le phénomène de fixation a été caractérisé systématiquement par le rapport *n* entre le nombre de moles de SO_3 fixées à un instant donné et le nombre de moles de P_2O_5 contenues initialement dans la nacelle. On peut montrer aisément que, si *l* représente l'allongement du ressort

dû à P₂O₅ et x l'allongement supplémentaire dû au SO₃ fixé, n est lié à x par la relation :

$$n = 1,776 \times \frac{x}{l}$$

à condition toutefois que la température reste constante au cours de la distillation de P₂O₅ et de SO₃, car le module de rigidité du verre Pyrex dépend de la température (nous reviendrons ultérieurement sur ce dernier point).

Dans ces conditions, il suffit de mesurer au cathétomètre l'allongement initial l et à intervalles réguliers les valeurs de x au cours de la fixation pour en déduire la fonction $n = f(t)$.

La précision des mesures peut aisément être déterminée *a priori*. Avec un cathétomètre au 1/20 de millimètre et pour l voisin de 10 mm, on trouve :

$$\Delta n \approx 0,01.$$

Nous verrons ultérieurement que le composé limite correspond à $n = 0,5$. Ce résultat peut être considéré comme obtenu avec une erreur relative de 2 p. 100, c'est d'ailleurs ce que confirment les écarts accidentels observés.

Les expériences faites peuvent être classées en deux groupes :

1^o Étude dans diverses conditions des courbes isothermes de fixation et mise en évidence d'un composé limite.

2^o Courbes de fixation à température variable. Cette seconde partie étant essentiellement destinée à déterminer le domaine de stabilité du composé limite et à mettre en évidence la réversibilité de la réaction :



II. Courbes de fixation isotherme de SO₃ sur P₂O₅. — Dans un premier groupe d'expériences, nous avons déterminé les courbes : $n = f(t)$ pour une température constante du four et pour des températures variables de l'anse contenant le SO₃ liquide.

Les résultats obtenus et les conditions expérimentales sont résumés dans le tableau ci-dessous :

T ₁	C ₁	C ₂	C ₃
Température du four	56°	57°	58°
Température du SO ₃	40°-38°	27°	10°-12°
Allong. init. du ressort	4,45 mm	10 mm	5,15 mm
Temps de demi-réaction	14 min	38 mm	130 min
Valeur max. de n observ.	0,492	0,497	0,500

Il est à noter que C_3 a été réalisé dans des conditions telles que le SO_3 de l'anse de condensation était en état de surfusion. Au cours de l'expérience, il s'est produit une polymérisation ou une solidification partielle de l'échantillon qui ne semble pas avoir affecté notablement l'allure de la courbe.

— Toutes les courbes tracées ont la même allure générale. La fixation croît d'abord assez lentement au début (nous expliquerons ce phénomène ultérieurement), puis les courbes présentent une inflexion très près de l'origine des temps et tendent enfin vers une valeur limite légèrement inférieure à $n = 0,5$.

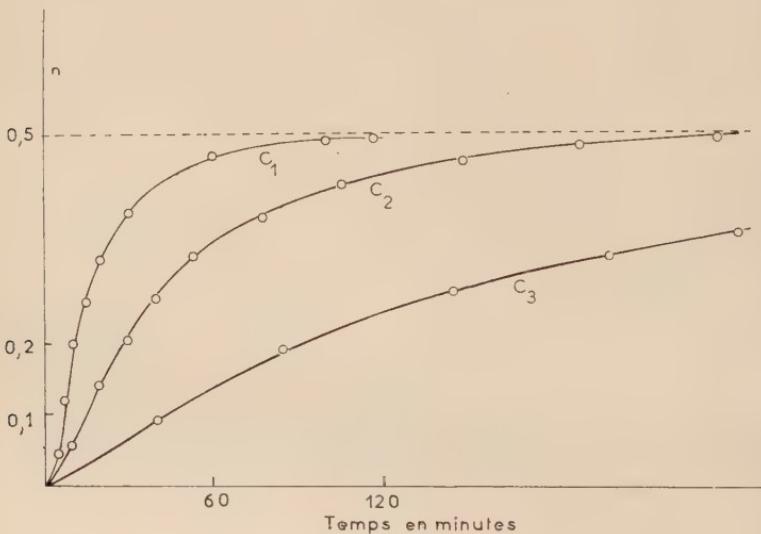


Fig. 1.

— La température à laquelle se trouve SO_3 liquide influe d'une façon considérable sur la vitesse de fixation. Pratiquement, un abaissement de température de 10° multiplie le temps de demi-réaction par 3. Le phénomène s'explique très bien qualitativement. En effet, le courant d'azote étant très lent, on peut admettre que le mélange gazeux entraîné est saturé en SO_3 . Autrement dit, que la pression partielle du SO_3 dans le mélange est égale à la pression de vapeur saturante de SO_3 à la température θ , en régime statique. Lorsque l'on augmente θ , on augmente la pression partielle de SO_3 . Les courbes précédentes montrent donc que la vitesse de fixation à un instant donné est d'autant plus grande que la pression partielle de SO_3 dans le mélange est elle-même plus grande.

— Par contre, nous voyons que θ n'a aucune influence sur la limite de fixation dans tout le domaine exploré. Il ne semble donc pas que la fixation de SO₃ sur P₂O₅ soit un phénomène purement physique, du genre adsorption. S'il en était ainsi, on obtiendrait bien pour chaque température de distillation une valeur limite, mais cette valeur limite devrait croître lorsque la pression partielle de SO₃ augmente. Il semble donc bien qu'il existe réellement un composé stœchiométrique défini de formule P₄O₁₀, SO₃ stable dans le domaine de pressions exploré et que ce composé soit le seul susceptible d'exister dans ces conditions, les

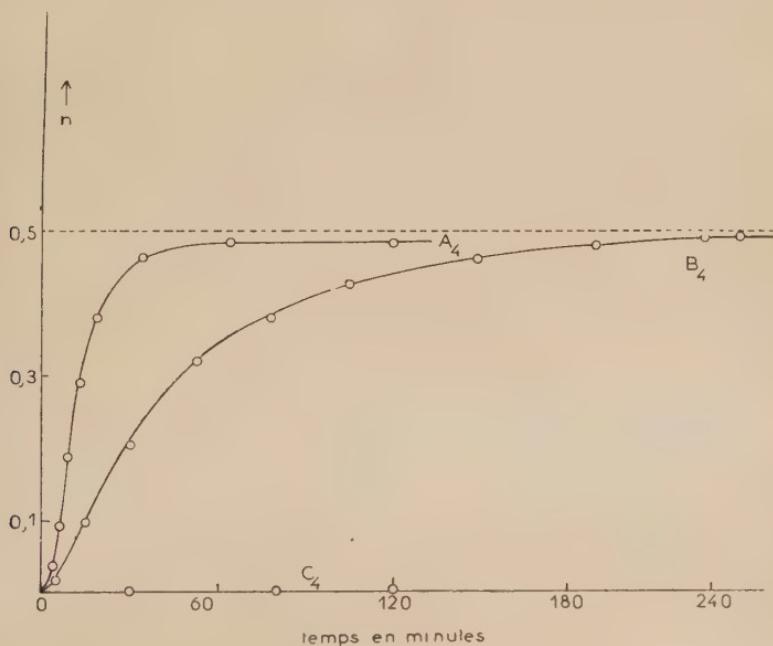


Fig. 2.

courbes de fixation ne présentant aucune rupture de pente appréciable au cours du temps.

— Un second groupe d'expériences, complétant le premier, nous a amené à envisager l'influence de la température θ' à laquelle se trouve porté P₂O₅ pour une pression partielle de SO₃ constante, c'est-à-dire pour une valeur constante de θ . Trois expériences ont été faites dont les conditions et les résultats essentiels sont résumés dans le tableau II.

On est amené aux conclusions suivantes :

Si $\theta' = 68^\circ$, il n'y a aucune fixation. Le composé P₄O₁₀, SO₃ est instable dans ces conditions.

Au contraire, pour des valeurs de θ' inférieures à une certaine limite θ''

T ₁₁	A ₄	B ₄	C ₄
Température de distillation SO ₃ . . .	25°	27°	27°
Température du four	21°	57°	68°
Allong. init. du ressort	4,90 mm	10 mm	4,90 mm
Temps de demi-réaction	11 min	37 min	infini
Limite de fixation	0,482	0,497	

(elle-même inférieure à 68°). La fixation a lieu normalement et le composé limite obtenu semble toujours être P₄O₁₀. SO₃ quelle que soit la température de fixation.

--- Dans le domaine des θ' où il y a fixation, la fixation est d'autant plus rapide que la température est plus basse. L'effet est assez considérable puisqu'une augmentation de température de 36° conduit à multiplier le temps de demi-réaction par 3. Ce résultat peut sembler assez paradoxal. On s'attendait plutôt à ce que la fixation soit plus rapide lorsque la température θ' est plus élevée. L'interprétation de ce phénomène ne peut être donné *a priori* et nécessite une étude détaillée de la cinétique des réactions de fixation. C'est la raison pour laquelle nous avons cherché à étudier d'une façon plus précise les isothermes précédents.

III. Caractères des courbes isothermes. Hypothèses sur le mécanisme de la réaction. — Avant de commencer cette étude, une remarque importante doit cependant être faite. Nous avons admis que ces courbes étaient isothermes. Ce qui entraîne qu'au cours de la fixation les deux conditions suivantes soient simultanément réalisées :

- La température du four doit rester constante.
- La pression partielle de SO₃ ne doit pas varier, ce qui implique une température constante de l'anse de distillation et un débit d'azote sensiblement constant.

Il est facile de réaliser ces deux conditions simultanément en régime normal de fonctionnement. Il est par contre pratiquement impossible de le faire au début de la fixation. Nous disposons, en effet, de deux techniques possibles :

Ou bien la température du four est initialement la température de régime, mais alors la pression partielle en SO₃ doit passer progressivement de la valeur 0 à la valeur *p*, ou bien la pression en SO₃ est initialement *p*, mais alors l'échantillon de P₂O₅ doit être porté provisoirement au début de l'expérience à une température supérieure à la température limite de fixation sous la pression *p*, et c'est alors θ' qui doit décroître progressivement jusqu'à la valeur de régime. Quelle que soit la méthode utilisée, l'existence de cette période transitoire se manifeste par le fait que la vitesse du début de fixation est inférieure à la vitesse de régime

et par la présence sur les courbes d'un point d'inflexion voisin de l'origine et dont on peut d'ailleurs démontrer l'existence (la première méthode est préférable à la seconde. Dans ce dernier cas, en effet, non seulement la non-uniformité de la température, mais aussi la variation du module de rigidité du verre Pyrex qui en est la conséquence, intervient pour modifier l'allure des courbes en début de fixation).

L'existence de ce régime transitoire entraîne deux conséquences :

1^o Difficulté de déterminer une vitesse initiale de fixation et nécessité de n'étudier les courbes qu'au-delà du point d'inflexion.

2^o Erreur par excès sur l'appréciation de t . Nous entendons par là que, si la fixation avait eu lieu constamment dans les conditions de régime, l'instant initial auquel aurait commencé cette fixation n'aurait pas été le temps 0, mais un temps t_1 positif. On peut avoir une idée assez précise de t_1 en prolongeant la tangente d'inflexion jusqu'à son intersection avec l'axe des temps. On aboutit ainsi aux valeurs suivantes, déterminées avec une approximation de l'ordre de 0,5 min :

$$\begin{aligned} C_1 &\rightarrow t_1 = 2,5 \text{ min} \\ C_2 &\rightarrow t_1 = 3 \text{ min} \\ C_3 &\rightarrow \text{non déterminé} \\ A_4 &\rightarrow t_1 = 3,5 \text{ min}. \end{aligned}$$

(Nous verrons plus loin qu'une étude plus précise modifie quelque peu ces résultats provisoires).

— Abstraction faite de cette difficulté, l'interprétation directe des courbes $n = f(t)$ n'en reste pas moins assez délicate. Nous avons préféré faire porter notre étude sur les vitesses de fixation, déduites des courbes précédentes par dérivation graphique. Les résultats numériques concernant les valeurs de n , de ν et de la constante de vitesse k sont rassemblés dans les tableaux I, II, III et IV.

TABLEAU I. — Courbe C_1 .

t	n	ν	$\log \nu$	$n_0 - n$	$k \times 10^3$
6	0,08				
7	0,12	0,0265	2,423	0,390	67,95
10	0,20	0,0192	2,283	0,320	60
15	0,26	0,0141	2,149	0,240	58,75
20	0,32	0,0101	2,004	0,180	56,11
25	0,36	0,00695	3,842	0,140	49,65
30	0,388	0,00465	3,667	0,112	41,52
35	0,410	0,00380	3,580	0,090	42,22
60	0,468	0,00140	3,146	0,032	43,75
100	0,488				
117	0,492				

TABLEAU II. — *Courbe C₂*.

<i>t</i>	<i>n</i>	<i>v</i>	log <i>v</i>	<i>n₀</i> — <i>n</i>	<i>k</i> × 10 ³
5	0,0568	0,00605	3,782	0,4432	13,65
15	0,0958	0,00695	3,952	0,4042	22,14
18	0,12425	0,00835	3,906	0,376	21,68
20	0,1360	0,00730	3,863	0,364	20,055
25	0,1704	0,00675	3,829	0,3296	20,479
30	0,204	0,00640	3,806	0,296	21,62
35	0,236	0,00670	3,754	0,264	21,59
40	0,266	0,00480	3,681	0,234	20,51
48	0,298	0,00397	3,599	0,202	19,15
53	0,3195	0,00342	3,535	0,1805	18,94
65	0,355	0,002575	3,411	0,145	17,76
78	0,384	0,00191	3,281	0,116	16,46
85	0,396	0,0017	3,2305	0,104	16,34
90	0,405	0,001625	3,211	0,095	17,10
99	0,417	0,00127	3,104	0,083	15,30
106	0,426	0,001125	3,051	0,074	15,20
115	0,435	0,0010	3,000	0,065	15,38
135	0,452	0,000865	4,937	0,048	17,02
149	0,461	0,00065	4,813	0,039	16,66
178	0,477	0,0004125	4,61542	0,023	17,93
208	0,488				
238	0,497				
265	0,500				
272	0,500				

TABLEAU III. — *Courbe C₃*.

<i>t</i>	<i>n</i>	<i>v</i>	log <i>v</i>	<i>n₀</i> — <i>n</i>	<i>k</i> × 10 ³
85	0,1844	0,001575	3,197	0,3156	4,990
90	0,1897				
115	0,2275	0,00135	3,130	0,2725	4,95
130	0,2472	0,001275	3,105	0,2528	5,04
160	0,2741	0,0012	3,079	0,2259	5,31
170	0,2965	0,001080	3,021	0,2035	5,30
180	0,3068	0,000925	4,966	0,1932	4,78
210	0,3344	0,00085	4,929	0,1656	5,13

TABLEAU IV. — Courbe A₄.

<i>t</i>	<i>n</i>	<i>v</i>	log <i>v</i>	<i>n</i> ₀ — <i>n</i>	<i>k</i> × 10 ⁸
4	0,036				
5	0,054	Avant le point d'inflexion			
6	0,0906	0,0378	2,5780	0,4094	92,33
7	0,127	0,0340	2,5315	0,373	91,15
8	0,159	0,0330	2,5185	0,341	96,77
9	0,191	0,0314	2,497	0,309	101,6
11	0,248	0,0246	2,391	0,252	97,62
13	0,290	0,0196	2,292	0,210	93,33
16	0,341	0,0148	2,170	0,159	93,08
19	0,380	0,0108	2,0334	0,120	90
24	0,419	0,0063	3,799	0,081	77,77
29	0,442	0,0040	3,602	0,058	68,96
34	0,463	0,0029	3,462	0,037	78,36
44	0,476	0,0010-12	3,0804	0,024	50
64	0,482				

Les vitesses décroissant très rapidement au cours du temps, tout au moins pour les courbes I et IV, il nous a semblé intéressant de représenter les fonctions :

$$\text{Log}_{10} v = f(t) \text{ (fig. 3).}$$

Ces courbes sont notées : A₅, B₅, C₅, D₅ et correspondent respectivement aux isothermes A₄, C₁, C₂, C₃.

L'examen des courbes de vitesses suggère immédiatement une représentation linéaire : on peut poser :

$$\text{Log}_{10} v = -kt + b.$$

Si l'on admet ce fait, *k* et *b* étant directement mesurables sur les courbes tracées, il devient possible de calculer *a priori* la limite de fixation *n*₀ au bout d'un temps infini. On peut, en effet, montrer aisément que :

$$\log n_0 = \log b - \log \frac{k}{M}.$$

Le calcul de *n*₀ conduit alors aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} C_1 \rightarrow n_0 &= 0,495 \\ C_3 \rightarrow n_0 &= 0,503 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_2 \rightarrow n_0 &= 0,504 \\ A_4 \rightarrow n_0 &= 0,507. \end{aligned}$$

Toutes ces valeurs sont concordantes et ne s'écartent de *n*₀ = 0,500 que de moins de 1,4 p. 100. Cette concordance remarquable justifie

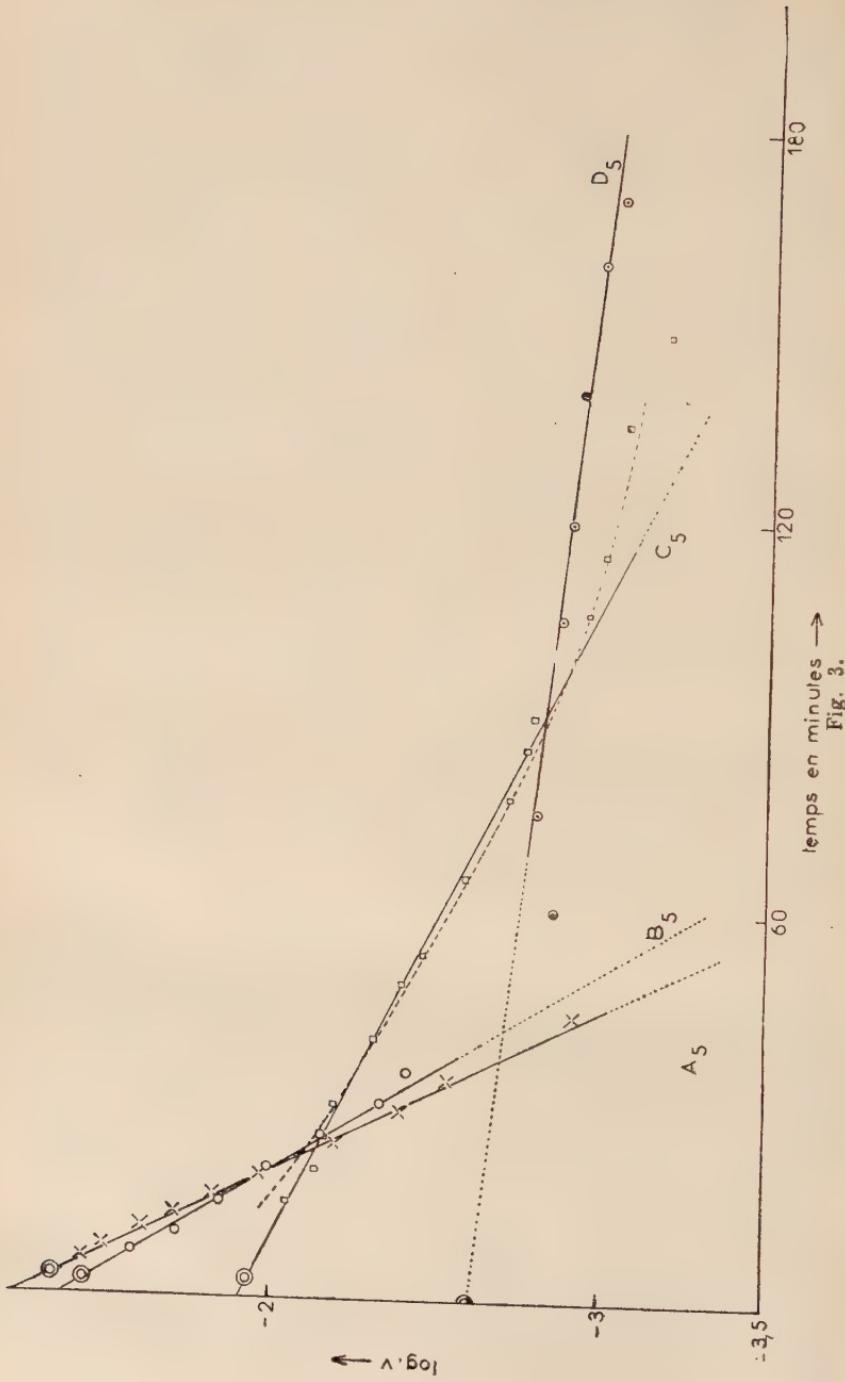


Fig. 3.

pleinement l'existence d'un composé stoechiométrique de formule P₄O₁₀, SO₃.

Toutefois, l'hypothèse de la constance de k sur laquelle repose implicitement le calcul est en désaccord avec une étude plus poussée des données expérimentales.

En effet, si k était constant, on devrait avoir :

$$\varphi = \bar{k}(n_0 - n).$$

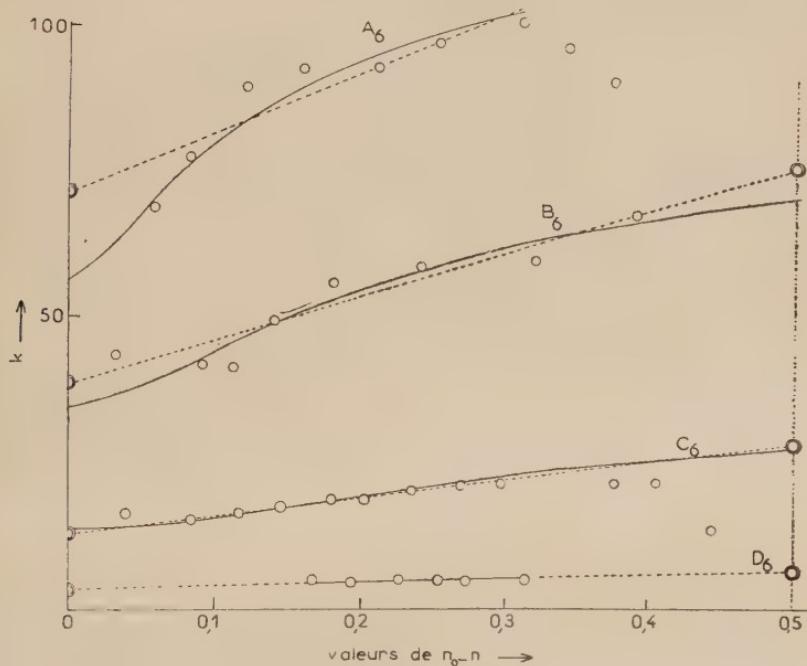


Fig. 4.

Le quotient $\frac{n_0 - n}{\varphi}$ accessible expérimentalement devrait être constant. Or, si l'on fait ce quotient pour différentes valeurs de n (nous conviendrons de représenter également ce quotient par la lettre k pour ne pas surcharger les notations), on s'aperçoit qu'il dépend de la valeur de n (voir tableaux I, II, III, IV).

Nous avons représenté graphiquement (fig. 4) les variations de \bar{k} en fonction de $n_0 - n$. L'examen des courbes A₆, B₆, C₆, D₆ correspondant respectivement aux courbes A₅, B₅, C₅, D₅ suggère les remarques suivantes, que nous essayerons d'interpréter ultérieurement :

1^o k est une fonction croissante de $n_0 - n$. Le phénomène ne saurait être accidentel et se manifeste indiscutablement sur les courbes A₆-B₆-C₆. Seule la courbe D₆ semble faire exception à la règle, mais il faut bien remarquer que les points expérimentaux relatifs à D₆ correspondent en fait à des limites de variation de $(n_0 - n)$ très étroites. Une croissance lente de \bar{k} en fonction de $(n_0 - n)$ n'est donc pas exclue.

2^o Si l'on excepte quelques valeurs de k correspondant au début de la fixation, \bar{k} peut être considéré comme une fonction linéaire de $n_0 - n$. Les équations des droites moyennes, déterminées par la méthode des moindres carrés, sont alors les suivantes :

$$A_6 : k = 102,97 \cdot 10^{-3} (n_0 - n) + 71,78 \times 10^{-3}$$

$$B_6 : k = 75,09 \cdot 10^{-3} (n_0 - n) + 38,94 \times 10^{-3}$$

$$C_6 : k = 38,86 \cdot 10^{-3} (n_0 - n) + 13,04 \times 10^{-3}$$

$$D_6 : k = 5,07 \times 10^{-3}$$

Les valeurs limites de \bar{k} pour $n_0 - n = 0,5$ ($t = 0$) et $n_0 - n = 0$, $t = \infty$ sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

	$t = 0$	$t = \infty$
A ₆	$k_0 = 123,27 \cdot 10^{-3}$	$k_\infty = 71,78 \times 10^{-3}$
B ₆	$k_0 = 76,49 \cdot 10^{-3}$	$k_\infty = 38,94 \times 10^{-3}$
C ₆	$k_0 = 28,47 \times 10^{-3}$	$k_\infty = 13,04 \times 10^{-3}$
D ₆	$k_0 = 5,07 \times 10^{-3}$	$k_\infty = 5,07 \times 10^{-3}$

3^o La pente de chaque droite moyenne est d'autant plus grande que la vitesse initiale de fixation est elle-même plus grande.

4^o Quelles que soient les conditions de température et de pression, le rapport $r = \frac{k_0}{k_\infty}$ reste du même ordre de grandeur pour les diverses courbes (sauf bien entendu en ce qui concerne P₆, et cela pour les raisons exposées précédemment).

$$\text{On trouve : } (r)_B = 1,96 \quad (r)_C = 2,18 \quad (r)_A = 1,72.$$

On voit que r reste voisin de 2 dans tout le domaine exploré. Le fait que \bar{k} ne soit pas constant n'enlève cependant pas toute valeur au calcul de n_0 fait précédemment. Il faut bien remarquer que la variation de cette grandeur ne se traduit, sur le tracé des courbes $\log v = f(t)$ que par une très légère courbure et que le calcul a été conduit en prenant comme valeur de k la valeur moyenne de la pente, ce qui semble, *a posteriori*, parfaitement légitime.

ESSAIS D'INTERPRÉTATION DE L'ALLURE DES COURBES ISOTHERMES.
 — Il s'agit d'interpréter la façon dont ν dépend de $n_0 - n$. Nous venons de voir qu'admettre que ν est une fonction linéaire de $n_0 - n$ ne suffit pas pour expliquer correctement les résultats expérimentaux. Ceux-ci s'interprètent par contre d'une façon satisfaisante en admettant que k est lui-même une fonction linéaire de $n_0 - n$, ou, ce qui revient au même que ν peut être représenté par un développement en série en $(n_0 - n)$ limité au second ordre :

$$\nu = A(n_0 - n) + B(n_0 - n)^2.$$

La façon dont nous avons posé le problème fait jouer à la variable $(n_0 - n)$ un rôle privilégié. Il est normal de préciser d'abord sa signification physique.

Considérons un cristallite d'anhydride phosphorique. Il s'agit d'un réseau moléculaire constitué par l'assemblage ordonné de molécules P₄O₁₀. Le composé stoechiométrique que nous avons identifié peut être écrit P₄O₁₀, SO₃. Nous ne savons rien *a priori* de la structure de ce corps, mais sa très faible stabilité (il se décompose aux environs de 60°) suggère de l'envisager comme un composé d'insertion, les molécules de SO₃ s'insérant à l'intérieur des mailles du réseau cristallin sans modifier celui-ci profondément. On peut alors, d'une façon schématique, envisager la réaction de fixation de la façon suivante : à chaque molécule de P₄O₁₀ est attachée une « case » initialement libre, mais qui peut être occupée par une molécule de SO₃. Si N₀ représente le nombre de moles de P₄O₁₀ dans le cristallite envisagé et N le nombre de molécules de SO₃ fixées à un instant donné, le nombre de cases libres à cet instant sera (N₀ - N). On montrerait aisément que :

$$n_0 - n = \frac{1}{2} \frac{N_0 - N}{N_0}.$$

A un facteur de proportionnalité près $n_0 - n$ a donc la même signification que N₀ - N et représente par conséquent *le nombre de cases du réseau qui ne sont pas occupées par des molécules de SO₃*.

L'hypothèse de départ, $\nu = k(n_0 - n)$ était donc équivalente à l'énoncé suivant : *le nombre de molécules de SO₃ se fixant dans le réseau pendant un intervalle de temps donné est proportionnel au nombre de cases du réseau libres à cet instant* (On peut rapprocher tout au moins formellement un tel type de réaction d'une réaction du premier ordre en phase homogène gazeuse). Dire que k est constant revient d'ailleurs implicitement à affirmer que les diverses cases du réseau sont également accessibles au cours de la fixation, autrement dit que les phénomènes de diffusion n'interviennent pas.

Comme nous l'avons montré précédemment, cette façon d'envisager les choses est trop simple et le mécanisme réel de la fixation est certai-

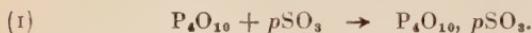
nement plus complexe. Nous allons envisager successivement deux hypothèses plausibles permettant de l'interpréter.

Premier point de vue. — Par analogie avec l'étude des systèmes homogènes, il est tentant d'interpréter les variations de k comme résultant de la *mise en jeu de deux réactions consécutives*, le composé intermédiaire formé pouvant être soit moins riche en SO_3 que le composé limite, soit plus riche.

La première hypothèse semble totalement gratuite : aucun composé de ce genre n'a jamais été signalé et l'on voit mal quelle structure ou pourrait raisonnablement lui attribuer. Il n'en est pas de même de la seconde. En effet, Weber⁽¹²⁾, étudiant l'action de SO_3 liquide sur P_2O_5 à 100° a isolé un composé cristallin de formule $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3$ et constaté que par chauffage ce corps ne perdait du SO_3 que lentement et assez difficilement.

Quoiqu'aucun travail récent n'ait été fait sur ce sujet, il est raisonnable de penser que des combinaisons $\text{P}_4\text{O}_{10} \cdot p\text{SO}_3$ où $p \geq 2$ peuvent exister dans des domaines convenables. La possibilité d'existence, au moins temporaire, de tels composés nous a amené à étudier de plus près les conséquences de cette hypothèse.

Le mécanisme de la fixation serait alors le suivant :



Nous admettrons dès plus que les phénomènes de diffusion ne jouent aucun rôle (sauf peut-être tout au début de la réaction, zone que, pour les raisons déjà énoncées, nous ne pouvons étudier).

Le problème peut alors être mis aisément en équation. On trouve que φ , k et $(n_0 - n)$ sont représentés en fonction du temps par les relations suivantes :

$$\varphi = \frac{k_1}{2} \cdot \frac{k_2 - k_1 p}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_2(p - 1)}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 t}$$

$$k = k_1 + \frac{k_2 - k_1}{1 + \left[\frac{k_2 - k_1}{k_1(p - 1)} - 1 \right] \cdot e^{(k_2 - k_1)t}}$$

$$2(n_0 - n) = \frac{k_1 p - k_2}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_1 t} - \frac{k_1(p - 1)}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_2 t}.$$

Relations dans lesquelles k_1 représente la constante de vitesse de la réaction de fixation (1) et k_2 la constante de vitesse de la réaction (2). Les conséquences que l'on peut déduire de cette hypothèse et des équa-

⁽¹²⁾ Rud. WEBER, *Berichte* (Berlin), 1887 [20], 1, 86.

tions ci-dessus sont en bon accord avec les faits observés (sauf peut-être pour l'une d'entre elles, sur laquelle nous reviendrons). On peut les résumer rapidement ainsi :

a) Si la constante de vitesse de la réaction (1) est petite devant la constante de vitesse de la réaction (2), ν est une fonction décroissante du temps et k est une fonction croissante de $(n_0 - n)$. Il suffit en réalité que l'on ait $k_1 p \leq \bar{k}_2$ pour qu'il en soit ainsi.

b) Dans cette hypothèse, on peut montrer que le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ s'identifie avec le coefficient stœchiométrique p . Ce résultat est particulièrement satisfaisant. Il permet d'expliquer pourquoi $\frac{k_1}{k_2}$ est indépendant de la pression et de la température et aussi d'attribuer au composé intermédiaire une formule déterminée. Nous avons vu en effet que $\frac{k_1}{k_2}$ restait voisin de 2. Il est donc légitime d'attribuer au composé intermédiaire dont nous avons admis l'existence la formule P₄O₁₀. 2SO₃. Ce composé ne s'identifie d'ailleurs pas avec le corps obtenu par Weber, qui répondait à la formule P₂O₅, 3SO₃.

c) A partir du tracé de chacune des courbes de vitesse, il est possible de calculer les constantes k_1 et \bar{k}_2 . On a trouvé les résultats suivants :

$$\begin{array}{ll} C_1 : & k_1 = 35,5 \times 10^{-3} \quad k_2 = 103 \times 10^{-3} \\ C_2 : & k_1 = 13,93 \times 10^{-3} \quad k_2 = 46,66 \times 10^{-3} \\ A_4 : & k_1 = 56,5 \times 10^{-3} \quad k_2 = 147,5 \times 10^{-3} \end{array}$$

(Ce calcul n'a pu être fait pour la courbe C₃, les points expérimentaux étant répartis sur un intervalle trop étroit).

Connaissant k_1 et \bar{k}_2 , il est ensuite possible de calculer les valeurs de $n_0 - n$ et les valeurs de \bar{k} en fonction du temps et de comparer les résultats obtenus avec les valeurs expérimentales. Les diverses isothermes ont été étudiées en utilisant cette méthode. Les écarts relatifs moyens entre les valeurs de $(n_0 - n)$ calculés et les valeurs de $(n_0 - n)$ observées sont les suivants :

$$\begin{array}{l} C_1 : \text{écart absolu moyen : } 1,7 \times 10^{-3} \\ C_2 : \text{écart absolu moyen : } 2 \times 10^{-3} \\ A_4 : \text{écart absolu moyen : } 1,4 \times 10^{-3}. \end{array}$$

Les courbes $k = f(n_0 - n)$ ont été tracées en traits pleins sur la figure 4. On voit que l'accord numérique est excellent et que, dans tous les cas, l'écart Δ_1 reste nettement inférieur à la précision des mesures. Les variations de \bar{k} sont également fort bien interprétées, sans qu'il soit pourtant possible d'affirmer que l'approximation obtenue soit supérieure à l'approximation linéaire. Il nous a paru inutile de transcrire en

détail les résultats détaillés des calculs pour chaque courbe. Nous les indiquerons seulement, à titre d'exemple, pour la courbe C₁ :

$$n_0 - n = 0,237 \cdot e^{-0,355t} + 0,263 \cdot e^{-0,103t}$$

$$10^3 \cdot k = 35,5 + \frac{67,5}{1 + 0,9014 \cdot e^{-0,0675t}}.$$

t	$(n_0 - n)$ obs.	$(n_0 - n)_I$	Δ_1	$(n_0 - n)_2$	Δ_2
3,5	0,390	0,393	- 0,003	0,390	0
6,5	0,320	0,323	- 0,003	0,320	0
11,5	0,240	0,238	+ 0,002	0,239	+ 0,001
16,5	0,180	0,180	0	0,182	- 0,002
21,5	0,140	0,139	+ 0,001	0,141	- 0,001
26,5	0,112	0,110	+ 0,002	0,111	+ 0,001
31,5	0,090	0,088	+ 0,002	0,089	+ 0,001
56,5	0,032	0,033	- 0,001	0,031	+ 0,001

Les deux dernières colonnes donnent, à titre indicatif, les valeurs de $n_0 - n$ calculées en admettant que \bar{k} soit une fonction linéaire de $n_0 - n$ (méthode des moindres carrés) et les écarts correspondants.

d) Les trois points que nous venons de mettre en évidence justifient pleinement l'hypothèse faite. Une critique grave peut cependant être présentée concernant l'influence de la tension de vapeur en SO₃ à température constante. En effet, la constante de vitesse \bar{k}_1 , relative à une réaction de fixation de SO₃, doit certainement être d'autant plus grande que la pression en SO₃ est elle-même plus grande. C'est bien ce que l'on constate sur les courbes C₁ et C₂ ($p_1 > p_2$). Les valeurs de k_1 correspondantes sont en effet égales à $35,5 \times 10^{-3}$ et à $13,93 \times 10^{-3}$.

Par contre, la constante \bar{k}_2 caractérisant une réaction de dissociation, on s'attendrait plutôt, même sans faire une étude précise de la cinétique de dissociation, à ce que k_2 soit indépendant de la pression en SO₃, où tout au moins varie fort peu avec cette grandeur. Or, on constate que \bar{k}_2 est d'autant plus grand que la pression est plus grande :

$$k_2 = 103 \times 10^{-3} \text{ pour } C_1, \quad k_2 = 46,66 \times 10^{-3} \text{ pour } C_2,$$

et que l'influence de la pression est sensiblement la même pour k_1 et pour k_2 . Tout se passe en somme comme si le rapport $\frac{k_2}{k_1}$ était indépendant de la pression.

C'est d'ailleurs cette difficulté qui nous a conduit à envisager une seconde hypothèse.

Second point de vue. — Il est possible d'interpréter le même phénomène d'une façon très différente, en faisant intervenir uniquement la diffusion du SO₃ à l'intérieur des grains d'anhydride phosphorique.

Le problème de la diffusion d'un gaz tel que SO₃ à l'intérieur d'un grain d'anhydride phosphorique est *a priori* très complexe. Il y a lieu d'envisager simultanément :

- la diffusion du SO₃ à l'intérieur des cristaux élémentaires supposés parfaits se trouvant à l'intérieur du grain (diffusion intra-réticulaire) ;
- la diffusion du SO₃ dans les fissures se trouvant entre ces cristaux élémentaires (diffusion extra-réticulaire) ;
- la fixation de SO₃ par voie chimique.

Pour simplifier le problème, nous avons admis qu'un grain d'anhydride phosphorique était « infiniment poreux », entendant par là que chaque cristal élémentaire est suffisamment petit pour que sa structure puisse être considérée comme constamment homogène (influence nulle de la diffusion intra-réticulaire). Nous avons donc seulement tenu compte de la diffusion à l'intérieur des fissures du grain.

Même dans ces conditions, l'étude du phénomène (diffusion + fixation) est pénible et ne peut être tentée que de façon approchée. Pour ne pas alourdir cet exposé, nous n'indiquerons que les résultats auxquels nous avons abouti, par un raisonnement semi-quantitatif que nous proposons de développer ultérieurement.

Propriété I. — Si l'on considère un cristal élémentaire d'anhydride phosphorique placé à l'intérieur d'une structure inerte fissurée, la pression effective régnant autour de ce grain peut être considérée comme sensiblement constante au cours de la fixation, mais cette pression est inférieure à la pression p_e du SO₃ régnant à l'extérieur de la structure (nous entendons par structure inerte, toute structure dans laquelle il n'y a pas fixation de SO₃ par voie chimique).

La constante de fixation k_1 relative à cette structure peut alors dans de très larges limites être considérée comme constante.

Propriété II. — Si l'on considère maintenant le même grain placé à l'intérieur d'une seconde structure distincte de la première, la pression effective p_{11} régnant autour de ce grain est toujours distincte de la pression p_1 correspondant à la première structure. Si le grain 11 est moins fissuré que le grain 1 la pression p_{11} est inférieure à la pression p_1 .

La constante k_{11} de fixation relative à la seconde structure est donc plus petite que la constante k_1 relative à la première.

Le diagramme ci-après représente la variation effective de k en fonction de $n_0 - n$ montre évidemment que ces deux énoncés ne sont

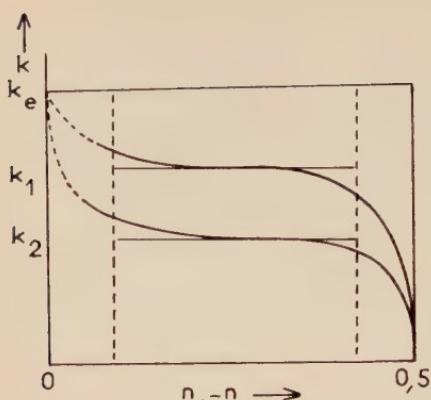


Diagramme A.

ser autour de chaque grain comme si, progressivement, la pression propre de fixation passait de la valeur relative à la structure I à la valeur relative à la structure II, moins largement ouverte, autrement dit comme si, lorsque n croît de la valeur 0 à la valeur 0,5, on passait progressivement de la valeur k_1 à la valeur k_{11} .

Cela étant vrai pour chaque cristal élémentaire du grain doit rester vrai pour l'ensemble des grains, k_1 et k_{11} représentant alors des valeurs moyennes.

On est finalement amené à la conception suivante :

— Si la diffusion est extrêmement rapide, la pression effective autour de chaque grain sera instantanément égale à la pression extérieure p_e . La vitesse de fixation sera alors donnée par :

$$\nu = k_e(n_0 - n)$$

k_e étant constant au cours de la fixation et indépendant de la structure.

— Si la diffusion a une vitesse propre finie et si la structure du grain est invariable au cours du temps, il régnera en moyenne autour de chaque grain une pression effective $p < p_e$. On peut admettre dans un large domaine de variation de n que p reste sensiblement constant. La vitesse est alors, dans ce domaine, donnée par la même relation que précédemment, k étant une constante inférieure à k_e et dépendant uniquement de la structure.

— Dans le grain réel, on peut encore mettre la vitesse sous la forme :

$$\nu = k(n_0 - n)$$

mais k est une grandeur qui dépend de la structure du grain à un instant donné. k varie alors depuis la valeur k_1 correspondant à un grain constitué uniquement de cristaux P_4O_{10} à la valeur k_{11} correspondant

qu'approchés et, tout au moins qualitativement, dans quel domaine ils restent approximativement valables.

Ces deux propriétés suggèrent immédiatement une explication plausible des faits expérimentaux que l'on peut résumer ainsi :

La fixation de SO_3 dans les mailles des cristaux de P_4O_{10} modifie certainement la structure des cristaux élémentaires et probablement accroît leur volume propre. Au cours de la fixation, tout va donc se passer

à un grain constitué uniquement de cristaux P₄O₁₀, SO₃ k diminue progressivement de la valeur k_1 à la valeur k_{11} .

Il ne semble pas possible, faute d'avoir des renseignements plus précis sur la structure du grain et ses variations au cours de la fixation, de préciser davantage la loi de variation $k = g(n_0 - n)$. Il ne peut donc être question de faire un contrôle quantitatif de la théorie (nous avons cependant, à titre documentaire, effectué ce contrôle en admettant que la loi de variation était linéaire). Mais il est cependant possible de montrer, au moins qualitativement, que ce point de vue est en parfait accord avec les résultats expérimentaux. Il permet en particulier d'expliquer :

1^o Que le rapport $r = \frac{k_0}{k_\infty}$ soit pratiquement indépendant, pour une isotherme donnée, de la température et de la pression au SO₃. En effet, comme on le voit sur le diagramme précédent, k_0 et k_∞ sont des valeurs approchées de k_1 et k_{11} , l'une par excès, l'autre par défaut. Dire que r est indépendant de p et T revient donc à dire que les deux structures limites sont modifiées de la même façon lorsque varient les conditions extérieures de fixation. Cela semble parfaitement légitime.

2^o Que k_0 et k_∞ soient séparément des fonctions croissantes de la pression et que leurs variations respectives soient du même ordre pour une même variation de pression, fait qui s'expliquait très mal dans la première hypothèse.

3^o Que k soit au début de la fixation, et pour une partie notable de celle-ci, une fonction décroissante ($n_0 - n$).

En effet les variations réelles de k_1 et k_{11} en fonction de $n_0 - n$ ont l'allure figurée sur le diagramme B ci-contre et l'hypothèse de leur constance n'est qu'une première approximation. On voit immédiatement que l'allure réelle de la fonction k doit être assez bien représentée par la courbe correspondante notée k . k étant voisin de k_1 pour les faibles valeurs de n et voisin de k_{11} pour les fortes valeurs de cette grandeur. k doit donc croître d'abord très rapidement, passer par un maximum probablement assez aplati et seulement ensuite décroître d'une façon

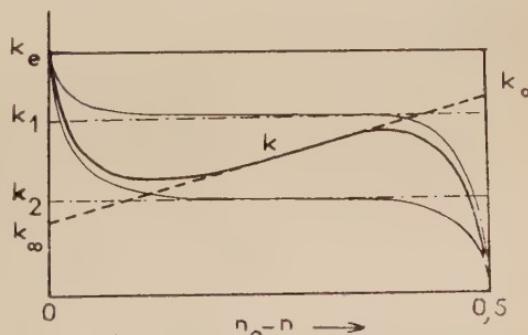


Diagramme B.

quasi linéaire. Cette allure de courbe est tout à fait satisfaisante et parfaitement en accord avec les faits observés.

Il subsiste cependant une difficulté très sérieuse qui provient du fait suivant : dans la théorie de la diffusion, la pression effective doit tendre vers la pression extérieure quelle que soit la structure, lorsque t tend vers l'infini. Il est donc nécessaire que les courbes k_1 , k_{11} et k tendent toutes vers la même limite k_e lorsque $n_0 - n$ tend vers 0.

Nous n'avons pas constaté un tel fait, quoique la légère inflexion constatée sur les courbes E puisse être l'annonce de cette dernière phase de la fixation. Il serait faux d'en déduire que la théorie soit incorrecte. En effet, très probablement cette croissance brutale ne se manifeste que si n est très voisin de 0,5, c'est-à-dire dans un domaine où les erreurs expérimentales sur k sont énormes, éventuellement supérieures à 100 p. 100.

En résumé, aucune des deux hypothèses proposées n'est pleinement satisfaisante. La première repose sur l'existence d'un composé intermédiaire $P_4O_{10} \cdot 2SO_3$ qui n'a pu être isolé et explique assez mal l'influence de la pression de vapeur saturante de SO_3 sur l'allure des courbes soothermes. La seconde, purement qualitative et qui fait jouer un rôle exclusif et peut-être discutable à la diffusion extra-réticulaire admet l'existence problématique d'une structure infiniment poreuse de l'anhydride phosphorique. Elle conduit à une loi de variation de \bar{k} en fonction de $n_0 - n$ qui semble tout à fait vraisemblable sauf toutefois en fin de fixation.

Il semble que seul, un dispositif expérimental permettant d'étudier d'une façon précise les vitesses au début de la fixation permettrait de lever cette ambiguïté. Malheureusement, un tel dispositif expérimental, pour des raisons que nous avons déjà mises en évidence, est certainement fort difficile à réaliser.

Étude non isotherme des réactions d'addition et de dissociation. — Cette étude préalable étant faite, nous nous proposions ensuite d'étudier de façon systématique à pression constante comment variaient les constantes de vitesse en fonction de la température. Aucune difficulté de principe ne s'y oppose. Il suffit de multiplier les expériences du type précédent (4 isothermes ont été effectivement tracées dans le domaine 25°-60° C) de façon à obtenir un réseau suffisamment serré d'isothermes. Cependant un tel travail est fort long et fort pénible, en particulier à cause des risques de polymérisation de SO_3 liquide non stabilisé au cours d'une expérience donnée.

Nous nous sommes demandé s'il n'était pas possible, au cours d'une seule expérience, conduite de façon non isotherme, de déterminer la fonction

$$\bar{k} = f(T)$$

d'une façon pratiquement continue.

D'une façon plus précise :

Le mécanisme de la réaction étant préalablement connu à partir d'au moins une expérience conduite de façon isotherme, est-il possible, en conduisant la fixation à température variable, d'en déduire comment la constante de vitesse varie en fonction de la température ?

La solution de ce problème conduirait dans ce cas particulier au moins à un gain de temps appréciable. Son importance s'est d'ailleurs révélée d'une façon beaucoup plus nette lorsque nous nous sommes proposé d'étudier la réaction de dissociation :



La difficulté d'obtenir des tracés isothermes corrects est alors beaucoup plus grande que dans le cas des réactions de fixation.

En effet : il est nécessaire de préparer d'abord P₄O₁₀, SO₃ et de le maintenir sous la tension *p* de SO₃ à une température légèrement inférieure à la température d'équilibre sous cette même tension *p* (cette température d'équilibre est, pour les valeurs de *p* utilisées, de l'ordre de 60° C). Si l'on se propose d'étudier la dissociation à une température légèrement supérieure à 60° C le régime transitoire pendant lequel le four passera de la température initiale à la température régime sera court et l'on pourra espérer obtenir des isothermes valables, comme dans le cas précédent. Mais en fait, la vitesse de dissociation étant alors très faible il sera difficile d'interpréter quantitativement les résultats obtenus, l'expérience ayant une durée limitée par les risques de polymérisation de SO₃ liquide (une dizaine d'heures environ). Si la température de régime que l'on se propose d'atteindre est plus élevée, de l'ordre d'une centaine de degrés par exemple, l'inertie thermique du four augmentera considérablement la durée du régime transitoire et l'interprétation des courbes deviendra, pour cette raison, problématique.

Quelques mesures faites cependant dans ces conditions nous ont conduit à penser que la vitesse de dissociation isotherme devait être bien représentée par une fonction linéaire du type :

$$V = k'(n_0 - n),$$

expression dans laquelle *n* représente cette fois le nombre de moles de SO₃ libérées depuis l'instant initial jusqu'à l'instant considéré et où *k'* représente une constante dans des conditions *p* et T bien définies.

L'étude de la fonction *k' = g(T)* ne pouvait être tentée directement pour les raisons indiquées ci-dessus. Nous avons donc été amené et de façon impérative, à nous poser le même problème que précédemment.

Pour des raisons de simplicité, nous envisagerons d'abord le cas des réactions de dissociation et nous étudierons ensuite rapidement comment la méthode a pu être utilisée dans le cas des réactions de fixation.

1^o *Étude des réactions de dissociation non isothermes.* — $2\text{P}_2\text{O}_5$, SO_3 préparé au cours d'une expérience préalable est porté progressivement de la température de la salle à une température voisine de 120°C . L'étude des variations de longueur du ressort au cours du temps permet d'autre part de déterminer soit le nombre de moles n de SO_3 libérées à un instant donné, soit le nombre de moles encore fixées à ce même instant $\rightarrow n_0 - n$.

Nous avons donc finalement à notre disposition :

a) Deux courbes expérimentales :

— l'une $T = g(t)$ représentant les variations de la température du four au cours du temps; (1)

— l'autre : $n_0 - n = f(t)$ figurant le nombre de moles de SO_3 non libérées à un instant t donné (courbe A9). (2)

b) Une hypothèse de départ concernant le mécanisme des réactions de dissociation isotherme. Nous avons admis et vérifié partiellement, comme il a déjà été dit plus haut, qu'au cours d'une dissociation isotherme la vitesse molaire de dissociation à un instant donné était une fonction linéaire du nombre de moles de SO_3 non libérées à cet instant :

$$V = k(n_0 - n), \quad (3)$$

k étant seulement fonction de la température T .

Nous allons montrer que ces données suffisent pour déterminer complètement la fonction $k(T)$ dans le domaine exploré.

Soit en effet dn le nombre de moles de SO_3 libérées pendant l'intervalle de temps et au cours d'un processus non isotherme. Pendant le même intervalle de temps, la température du four ayant varié de aT , on a :

$$dn = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_T \cdot dt + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_t \cdot dT.$$

Ou encore, en mettant en évidence la pente de la tangente à la courbe de dissociation à l'instant t :

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_t \cdot \frac{dT}{dt}.$$

La connaissance de la loi de fixation isotherme :

$$n = n_0(1 - e^{-k(T)t})$$

permet de calculer séparément ces deux dérivées partielles, dans la mesure toutefois où l'on admet que le point courant n au cours d'une fixation non isotherme se déplace sur la surface définie par le réseau des courbes isothermes. On trouve immédiatement :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_T = k(T)(n_0 - n)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_t = (n_0 - n)t \cdot \frac{dk}{dT}.$$

Finalement :

$$\frac{dn}{dt} = k(n_0 - n) + (n_0 - n)t \cdot \frac{dk}{dt}$$

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n) \frac{d(kt)}{dt}.$$

La forme de cette relation suggère immédiatement d'introduire la variable directement accessible :

$$K = \frac{I}{n_0 - n} \cdot \frac{dn}{dt}$$

que l'on pourra, au choix, considérer comme une fonction de t ou de T .

$$K = \frac{d}{dt}(kt).$$

Bien entendu K est essentiellement distinct de k et ne s'identifierait avec lui que si la température était constante, k se déduira alors (en variable t) de K par une intégration graphique :

$$kt = \int_0^t K dt$$

$$k = \frac{1}{t} \int_0^t K dt.$$

Il suffira ensuite d'expliciter t en fonction de T pour obtenir k .

Résultats et interprétation. — L'étude de dissociation a été conduite dans les conditions suivantes :

- Ressort de silice.
- P₄O₁₀, SO₃ a été préparé dans une expérience préalable, la température du four étant 35° C.
- Pression de SO₃ maintenue constante au cours de la dissociation par barbotage régulier d'azote dans l'anse de distillation portée à 40°-41° C.
- Température du four croissant dans le domaine 35°-120° C.
- Temps de dissociation de l'ordre de 1 heure.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

t	T	l	n	$n_0 - n$	$\nu \cdot 10^3$	K	$\int_0^t K dt$	$\bar{k} \cdot 10^3$	$\log k$	$\frac{I}{T}$
-12	308	5,02	0	0,5						0,00325
-1,5	-	4,98	0	0,5						-
0	328	5,-	0	0,5						0,00305
2	334	4,97	0,0051	0,49485	4,325	0,00871	7×10	3,5	3,544	0,00299
4	340	4,945	0,0180	0,4820	8,900	0,01722	29,8,10	7,45	3,872	0,00294
6	346	4,91	0,0361	0,4639	9,500	0,02048	67,8,10	11,3	2,053	0,00289
8	352	4,87	0,0567	0,4433	13,500	0,03045	0,1238	15,475	2,190	0,00284
10	356	4,81	0,0876	0,4124	18,575	0,04504	0,2006	20,06	2,302	0,00281
12	360	4,69	0,1495	0,3505						0,00278
15	364	4,60	0,1959	0,3041	24,375	0,08015	0,5086	33,91	2,530	0,00275
17	366,5	4,51	0,2423	0,2577						0,002725
19	369	4,40	0,2990	0,2010	24,925	0,1240	0,9098	47,84	2,680	0,00271
21	370,5	4,31	0,3454	0,1456	23,600	0,1527	1,18	56,19	2,750	0,00270
23	372	4,22	0,3917	0,1083	20,800	0,1921	1,4784	64,28	2,808	0,00269
25	373	4,25	0,419	0,081	19,55	0,1549	1,7922	71,68	2,855	0,00268
27	374	4,11	0,443	0,057	9,81	0,1719	2,1172	78,41	2,894	0,00267
30	377	4,09	0,4588	0,0412	5,725	0,1636	2,622	87,4	2,941	0,00265

De plus, les courbes $n = f(t)$ et $\log_{10} k = g\left(\frac{I}{T}\right)$ ont été représentées sur les diagrammes correspondants (courbes A₉ et A₁₀ des figures 5 et 6).

Quelques valeurs de ν , correspondant soit à la zone d'infexion de la courbe $n = f(t)$ où la croissance est alors très rapide, soit à la fin de la fixation où la croissance est très lente et l'erreur sur $n_0 - n$ considérable, ne figurent pas sur ce tableau.

Deux résultats s'en dégagent :

1^o la température de début de dissociation correspond sensiblement à 58°. L'ordre de grandeur de l'erreur commise est de 3° environ ;

2^o \bar{k} croît très vite lorsque la température augmente. Cette seconde remarque nous a conduit à envisager que les variations \bar{k} pouvaient être représentées par une fonction du type Arrhenius

$$\bar{k} = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

Comme il est d'usage en pareil cas, le domaine de température exploré étant relativement étroit, il nous a paru légitime de ne pas faire intervenir le terme en $T^{-\frac{1}{2}}$ qui devrait normalement figurer dans l'expression de A.

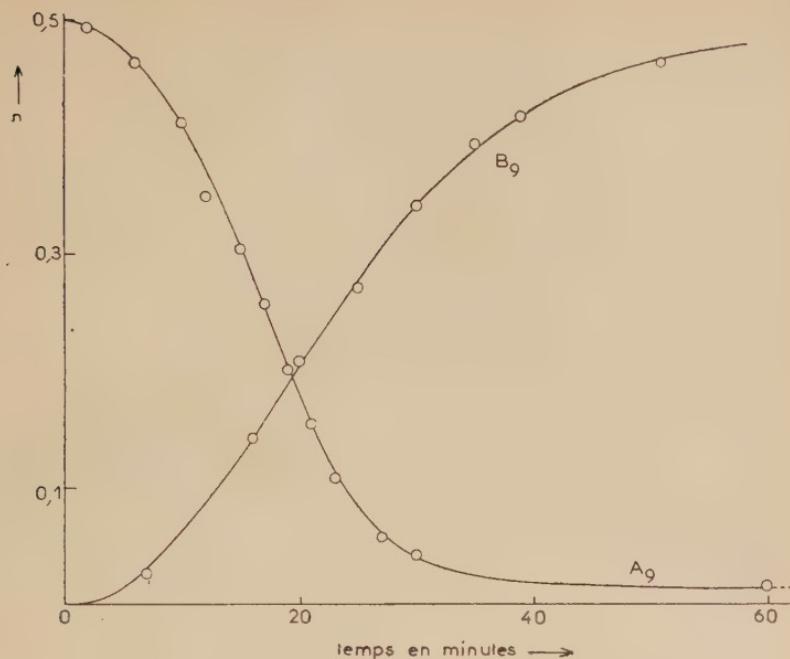


Fig. 5.

La vérification graphique est aisée sous la forme :

$$\log_{10} k = C - \frac{D}{T}.$$

On voit sur le diagramme correspondant (fig. 6) que $\log_{10} k$ peut être considéré, dans tout le domaine exploré, comme une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$, avec une excellente approximation.

La droite idéale, déterminée par la méthode des moindres carrés a pour équation :

$$\log \bar{k} = 9,2963 - \frac{3,905,2}{T}.$$

Ce qui conduit à la relation :

$$\bar{k} = 1,979 \times 10^9 \cdot e^{-\frac{2991}{T}}$$

\bar{k} est ici exprimé en nombre de moles par minute. Si l'on se place en C. G. S. (moles par seconde) et si l'on fait apparaître le facteur RT

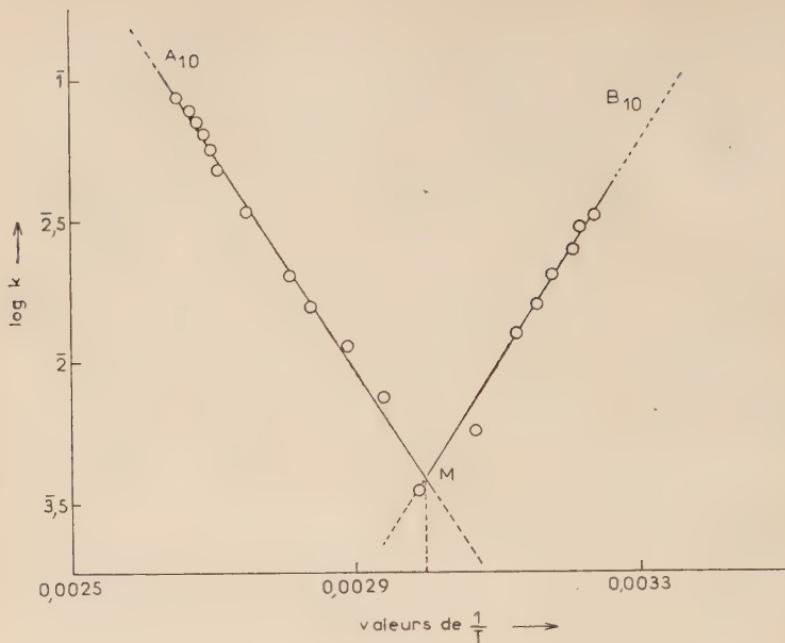


Fig. 6.

au dénominateur de l'exponentielle, k se mettra sous la forme plus rationnelle :

$$\bar{k}_{(\text{moles/sec})} = 0,33 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{17,9 \text{ kcal}}{RT}}$$

Les résultats expérimentaux concernant la décomposition du composé P_4O_{10} , SO_3 peuvent se résumer ainsi :

- a) la température d'équilibre est voisine de 580 - 600° ;
- b) si l'on admet comme loi de dissociation la loi simple :

$$\frac{dn}{dt} = k(n_0 - n)$$

les variations de k en fonction de la température sont bien représentées par la relation :

$$\bar{k}_{(\text{moles/sec})} = 0,33 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{17,9 \text{ kcal}}{RT}}$$

On est donc conduit à admettre que la dissociation de P_4O_{10} , SO_3 nécessite une énergie d'activation de $17,9$ kcal. Il serait intéressant de comparer ce résultat avec ceux obtenus déjà au cours de la dissociation de composés analogues. N'ayant pas trouvé dans la bibli-

graphie d'études à ce sujet, tout au moins en chimie minérale, nous nous contenterons, à titre documentaire, d'indiquer les valeurs des énergies d'activation mises en jeu au cours de la dissociation thermique de quelques combinaisons organiques solides :

- décomposition du 2-nitrobenzène 4-diazo-oxyde . E = 35,5 kcal (13)
- décomposition de l'éthylène-tétramine. . . . E = 30,5 kcal (14)
- décomposition de l'acide oxalique E = 51,4 kcal (15)

On voit que le résultat obtenu, inférieur aux valeurs ci-dessus — ce qui semble d'ailleurs normal — reste cependant du même ordre de grandeur et est en tout cas bien supérieur aux énergies d'activation mises en jeu au cours de phénomènes d'adsorption.

Étude de la réaction de fixation P₄O₁₀ + SO₃ → P₄O₁₀, SO₃. — Le mécanisme de la fixation isotherme a déjà été étudié. Nous avions proposé, indépendamment de toute interprétation, une loi empirique dans laquelle la vitesse de fixation isotherme était une fonction du second degré en n₀ — n. L'intégration de cette fonction conduit alors à représenter les valeurs de n₀ — n par une expression de la forme :

$$n_0 - n = \frac{k_{11}}{2[k_1 e^{(k_{11}t)} - (k_1 - k_{11})]}.$$

Nous avons établi de plus, qu'avec une assez bonne approximation le rapport $\frac{k_1}{k_{11}}$ était indépendant de la température et voisin de 2. Il est dans ces conditions possible d'expliciter n₀ — n uniquement en fonction de la constante k₁₁. En posant, pour simplifier l'écriture k₁₁ = k',

$$n_0 - n = \frac{1}{2} \frac{1}{2e^{kt} - 1}.$$

Le problème se ramène alors à l'étude des variations de k' (donc de k₁) en fonction de la température. La méthode utilisée précédemment reste applicable. En effet : la pente de la tangente à la courbe de fixation non isotherme a pour équation :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{(2e^{kt} - 1)^2} \times e^{kt} \times \frac{d(kt)}{dt}.$$

Soit en variables n₀ — n :

$$\frac{dn}{dt} = [(n_0 - n) + 2(n_0 - n)^2] \frac{d(kt)}{dt}.$$

(13) VAUGHAN, *J. Chem. Soc.*, 1946, 1560.

(14) FARMER, *J. Chem. Soc.*, 1922, 174.

(15) ROBERTSON, *Trans. Far. Soc.*, 1948, 627.

Si l'on introduit la fonction caractéristique :

$$K' = \frac{I}{n_0 - n + 2(n_0 - n)^2} \times \frac{dn}{dt}$$

directement accessible au point de vue expérimental, il devient possible d'évaluer k' par intégration graphique. On a comme précédemment :

$$\frac{d(k't)}{dt} = K'dt$$

$$k't = \int_0^t K'dt$$

$$k' = \frac{I}{t} \int_0^t K'dt.$$

Seule l'expression de la fonction caractéristique K' diffère de l'expression des K , mais les méthodes expérimentales et les méthodes de calcul restent les mêmes.

L'expérience a été faite à partir de l'anhydride phosphorique régénéré par élévation de température au cours de l'expérience précédente.

La température du four, initialement de 119° , a été abaissée progressivement jusqu'au voisinage de la température de la salle en un temps de l'ordre de 1 heure. Là encore l'abaissement de température n'était pas linéaire.

Les résultats expérimentaux (même signification que précédemment) sont consignés dans le tableau ci-dessous :

t	T	l	n	$n_0 - n$	$\frac{n_0 - n}{2(n_0 - n)_0}$	$v \times 10^8$	K'	$\int_0^t K'dt$	$k' \cdot 10^3$	$\log k$	$\frac{I}{T}$
0	332	4	0	0,5							
7	326	3,985	0,0275	0,4725	0,9190	11,33	0,01233	0,03925	0,00561	3,749	0,00307
16	320	4,28	0,1429	0,3571	0,6122	14,925	0,02438	0,1986	0,01241	2,094	0,00313
20	316	4,41	0,2092	0,2908	0,4599	15,05	0,03272	0,31125	0,01556	2,192	0,00316
25	314	4,52	0,2710	0,2290	0,3339	13,725	0,04111	0,4934	0,01973	2,295	0,00318
30	312	4,67	0,3418	0,1582	0,1883	10,15	0,05392	0,7289	0,02430	2,386	0,00321
35	311	4,75	0,3875	0,1025	0,1235	8,05	0,06518	1,0255	0,02930	2,467	0,00322
39	309	4,82	0,4184	0,0816	0,0949	6,475	0,06821	1,2561	0,03220	2,508	0,00324
51	307	4,91	0,4643	0,0357	0,0382	2,56	0,06693				0,00327

La courbe de fixation $n = g(t)$ a été représentée sur le diagramme 5 (B_9).

Il nous a paru intéressant là encore de représenter les variations de log₁₀ k' en fonction de $\frac{I}{T}$. En dehors du premier point assez nettement aberrant, on voit qu'avec une excellente précision, tous les points expérimentaux sont situés sur une droite (courbe B₁₀) et que là encore on peut admettre que log₁₀ k' suit la loi empirique :

$$\log_{10} k' = C - \frac{D}{T}.$$

L'équation de la droite, déterminée par la méthode des moindres carrés peut être formulée :

$$\text{Log}_{10} k' = \frac{3,900}{T} - 14,1182.$$

Si l'on exprime le temps en secondes et si l'on introduit un terme énergétique en kilocalories, on aboutit finalement à la relation :

$$k_{11} = k' = 1,269 \times 10^{-16} \times e + \frac{17,9 \text{ kc}}{RT}$$

et par conséquent :

$$k_1 = 2,539 \times 10^{-16} \times e + \frac{17,9 \text{ kc}}{RT}.$$

Ces résultats suggèrent immédiatement les remarques suivantes :

1^o k₁ et k₁₁ ne varient pas en fonction de la température suivant une loi du type Arrhenius.

2^o La comparaison des courbes A₁₀ et B₁₀ montre qu'avec une excellente précision les termes énergétiques correspondant à la réaction de fixation sont égaux et de signes oppcsés. On trouve dans les deux cas :

$$|E_1| = |E_2| = 17,9 \text{ kcal.}$$

Peut-être est-il excessif, à partir d'une seule série d'expériences, de poser cette égalité comme un fait fondamental, mais il semble tout au moins légitime d'affirmer que les deux termes E₁ et E₂ sont du même ordre de grandeur.

3^o Les droites A₁₀ et B₁₀ se coupent au point A correspondant à une température telle que $\frac{I}{T} = 0,003$.

Ce qui entraîne :

$$T = 333^{\circ} \text{ K}, \quad \dots = 60^{\circ} \text{ C.}$$

Cette température est à la précision des mesures près, identique à la température d'équilibre du système :



dans les conditions de pression utilisées.

On est donc amené à conclure que les deux constantes de vitesse k et k_{11} prennent la même valeur à la température d'équilibre.

REMÄRQUE. — L'étude des réactions non isothermes avait d'abord été conduite en utilisant le montage de la figure B décrit précédemment. Dans ces conditions les variations de longueur du ressort provenaient non seulement des variations de poids, mais aussi des variations du module de rigidité du verre Pyrex en fonction de la température. Pour éliminer cette importante cause d'erreurs, nous étions obligés d'étudier au préalable les variations de longueur du ressort en fonction de la température à charge constante et de comparer les courbes expérimentales obtenues aux courbes d'étalonnage ainsi établies. Pour éviter cette difficulté, il nous a paru préférable de modifier le dispositif précédent de telle sorte que le ressort hélicoïdal soit maintenu à température constante (voir plus loin figure C). De plus, les ressorts Pyrex préalablement utilisés ont été remplacés par des ressorts de silice dont le module de rigidité varie beaucoup moins en fonction de la température.

CHAPITRE III

Système SO_3 — As_2O_3 .

Nous avions initialement l'intention de poursuivre notre travail par l'étude des systèmes que peut former l'anhydride sulfurique avec divers oxydes des éléments du sous-groupe VB : As, Bi, Sb. En fait, les difficultés expérimentales rencontrées, la complexité des résultats obtenus, nous a conduit à nous limiter au seul système SO_3 — As_2O_3 .

Les travaux antérieurs sur ce sujet sont rares et déjà anciens. Quelques chercheurs s'y sont cependant intéressés au cours de la seconde moitié du XIX^e siècle et les articles qu'ils y ont consacrés peuvent être divisés en deux groupes.

1^o Travaux concernant l'analyse de produits trouvés dans diverses parties de l'appareillage utilisé pour la synthèse de SO_4H_2 par le procédé de contact, en particulier à l'intérieur des fours de grillage des pyrites arsénicales. Références (16), (17), (18), (19), (20), (21).

(16) SCHAFHAULT, *J. Prakt. Chem.*, 1841, **23**, 298.

(17) REICH, *J. Prakt. Chem.*, 1863, **90**, 176.

(18) PEARCE, *Chem. News*, 1868, **47**, 144.

(19) PEARCE, *Proceed. Colorado Scient. Soc.*, 1890, **3**, 255.

(20) STEEL, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1910, **29**, 1142.

(21) SCHULTZ-SELLAK, *Ber.*, 1871, **4**, 109.

La plupart des produits analysés ont pour formule globale $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$; ils sont aisément hydrolysables et dissociés par une faible élévation de température. Quelques produits naturels contiennent cependant une quantité d'anhydride sulfurique nettement supérieure.

2^o Travaux concernant l'étude systématique du système $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$. A notre connaissance deux articles seulement ont été consacrés à ce sujet.

Weber (22) condense du SO_3 en tube scellé sur une certaine quantité de As_2O_3 et chauffe pendant un temps non précisé ce système à température constante.

L'excès de SO_3 est ensuite éliminé par distillation.

La composition du produit solide restant, dont les propriétés ne sont pas décrites, dépend de la température à laquelle a été porté le système :

à 60° : $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3$

à 100° : $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$.

Aucun indice de la formation du composé $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ n'a pu être décelé.

Aucune expérience n'a été faite à des températures intermédiaires. Aucune observation sur le comportement du système au cours du chauffage.

Adie (23) a surtout cherché à étudier les phases solides obtenues par refroidissement lorsque l'on sature de As_2O_3 des acides sulfuriques de concentration variable.

Une seule expérience, décrite d'ailleurs sans aucun détail, a porté sur le système $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$. La technique utilisée était vraisemblablement la même que celle de Weber.

A 100°, Adie a isolé un produit de composition $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SO}_3$ mélangé d'un peu de $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SO}_3$, mais n'a pas retrouvé les composés de Weber. En ce qui concerne les solutions de As_2O_3 , dans divers oléums les compositions des phases solides sont extrêmement variables et semble-t-il fort peu reproductibles puisqu'une recristallisation dans un acide de même composition conduit parfois à une phase solide de composition distincte de la phase initiale.

Adie isole ainsi des produits répondant aux compositions suivantes :

$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3$ (déjà obtenu par Schultz-Sellak)

$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$

$\text{As}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$

mais ni $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3$, ni $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ indiqués par Weber.

Au total, les travaux de Weber et d'Adie indiquent donc sept produits distincts :

(22) R. WEBER, *Ber.*, 1886, 3185.

(23) R. H. ADIE, *J. Chem. Soc.*, 1889, 157.

As_2O_3 , $p\text{SO}_3$ dans lequel p peut prendre les valeurs 9, 8, 6, 4, 3, 2, 1 ; ces produits à l'exception de As_2O_3 , SO_3 ne sont pas reproductibles. Il ne semble pas du tout qu'il y ait lieu de les considérer comme des composés définis.

Le problème restait donc à peu près entier et il nous a semblé intéressant de le reprendre. Nous envisagerons successivement :

- 1^o Méthode de dosage des mélanges As_2O_3 , $p\text{SO}_3$.
- 2^o Action de SO_3 gazeux sur As_2O_3 .

De plus, une étude des systèmes constitués par SO_3 liquide et As_2O_3 a été tentée. Les résultats obtenus sont intéressants mais pas encore assez nombreux pour pouvoir figurer dans ce travail. Nous nous proposons de les compléter ultérieurement.

Méthode de dosage des mélanges As_2O_3 et SO_3 . — La plupart des produits que nous avons analysés se présentent sous forme de masses concrétionnées, blanches, très hygroscopiques et fumant plus ou moins à l'air humide. Pour éviter des pertes de SO_3 , sous forme de brouillards malaisément condensables, il suffit d'introduire le produit dans un erleameyer muni d'un rodage, d'ajouter quelques gouttes d'eau et de fermer rapidement. La réaction est violente et l'échantillon se délite rapidement. On est ainsi ramené au dosage d'une solution de SO_4H_2 en présence de As_2O_3 . Après divers essais nous avons adopté la méthode suivante, très rapide et donnant une précision satisfaisante.

— SO_4H_2 est dosé volumétriquement par la soude avec l'hélianthine comme indicateur. L'acide arsénieux trop faible n'influence pas la réaction. Une méthode pondérale aurait certainement été préférable, mais la méthode au SO_4Ba est ici difficilement utilisable, l'arsénite de baryum n'étant complètement soluble qu'en milieu très acide : la méthode à la benzidine crée des complications du même genre.

— L'arsenic, uniquement à l'état III dans tous les échantillons étudiés, est dosé par oxydo-réduction à partir d'une solution titrée de bromate de potassium en présence de brome, l'hélianthine servant d'indicateur de fin de réaction (Charlot, *Analyse quantitative minérale*, p. 75).

— Le dosage d'un échantillon donné se ramène alors à la suite des opérations suivantes :

- 1^o Échantillon pesé au préalable en tube scellé.
- 2^o Hydrolyse du composé en flacon fermé.
- 3^o Dosage de SO_4H_2 par la soude titrée, l'hélianthine servant d'indicateur.
- 4^o Mise en solution de As_2O_3 sous forme d'arsénite de soude en ajoutant un excès de soude (il est préférable d'opérer en atmosphère de gaz inerte, les arsénites étant oxydables lentement).
- 5^o Ajouter ensuite un grand excès de HCl de façon à obtenir solution 2 à 4 N.
- 6^o Ajouter environ 0,5 g de bromure de potassium.

7° Dosage de la solution par le bromate titré : l'hélianthine est détruite à la fin de la réaction. Il est nécessaire d'opérer très lentement à une température d'environ 60° ou 80°.

Nous préciserons ultérieurement les raisons qui nous ont conduit à introduire l'opération (4) qui peut sembler, *a priori*, inutile.

La précision obtenue dans le dosage de SO₄H₂ n'est pas excellente et dépend notablement du poids de SO₄H₂ contenu dans l'échantillon. Elle varie de 0,5 p. 100 à 1 p. 100. Un contrôle fait pour six dosages a donné la valeur moyenne de 0,7 p. 100.

La précision obtenue dans le dosage de As₂O₃ est bonne, même en présence de quantités notables de SO₄H₂.

Cinq dosages de contrôle, effectués sur des quantités de As₂O₃ de l'ordre de 0,1 g en présence de volumes croissants de H₂SO₄ 66° B (1, 2, ..., 5 cm³) ont permis de vérifier l'efficacité de la méthode. Les écarts relatifs correspondants sont de 0,66, 0,33, 0,04, 0,16, 0,20 p. 100. La technique de dosage que nous avons utilisée (et en particulier l'opération 4 qui peut sembler *a priori* inutile) nous a été suggérée par les remarques expérimentales suivantes :

— Le procédé le plus simple aurait certainement consisté, après dosage du H₂SO₄ contenu initialement dans l'échantillon délité, à doser As₂O₃ en milieu H₂SO₄, 10 N. Cependant, la mise en solution de As₂O₃ dans les milieux sulfuriques forts est tellement pénible que nous avons éliminé rapidement ce procédé.

— Le dosage en milieu HCl 4 N est nettement préférable et plus rapide. Cependant, nous avons observé que l'on ne pouvait sans précautions doser avec sécurité As₂O₃ dans les mélanges SO₄H₂ + HCl et qu'il était préférable de neutraliser au préalable le H₂SO₄ contenu initialement dans l'échantillon. Une étude assez détaillée du comportement de As₂O₃ dans les mélanges H₂SO₄ + HCl a été faite à cette occasion. Afin de ne pas alourdir notre exposé, nous n'indiquerons que les conclusions provisoires auxquelles nous sommes parvenu et qui peuvent se résumer ainsi :

— As₂O₃ n'est pas oxydé par SO₄H₂ concentré même à chaud.

— As₂O₃ n'est pas oxydé à l'air en présence de ClH seul.

— As₂O₃ est oxydé même en absence d'oxygène par le mélange SO₄H₂ HCl pourvu que le titre en SO₄H₂ dépasse une certaine valeur limite de l'ordre de 14 molécules-grammes au litre.

— Il semble bien que ce soit SO₄H₂ qui soit l'oxydant, la réaction s'accompagnant d'un dégagement de SO₂.

II. Action de SO₃ gazeux sur l'anhydride arsénieux. — Nous avons d'abord utilisé une technique tout à fait analogue à celle utilisée dans le cas de la réaction P₂O₅ + SO₃. Une légère modification a cependant été apportée à l'appareillage de façon à éviter les ennuis sérieux que

nous avions eus précédemment et qui provenaient de l'influence des variations de températures sur les longueurs des ressorts dynamomètres.

Les ressorts pyrex ont été remplacés par des ressorts en verre de silice (construits par le laboratoire central des services chimiques de l'État, service de M. Troitzsch) dont les caractéristiques étaient voisines des suivantes :

Portée	1 300	mg
Longueur en charge	29	cm
Sensibilité avec cathétomètre au 1/20 . . .	0,3	mg

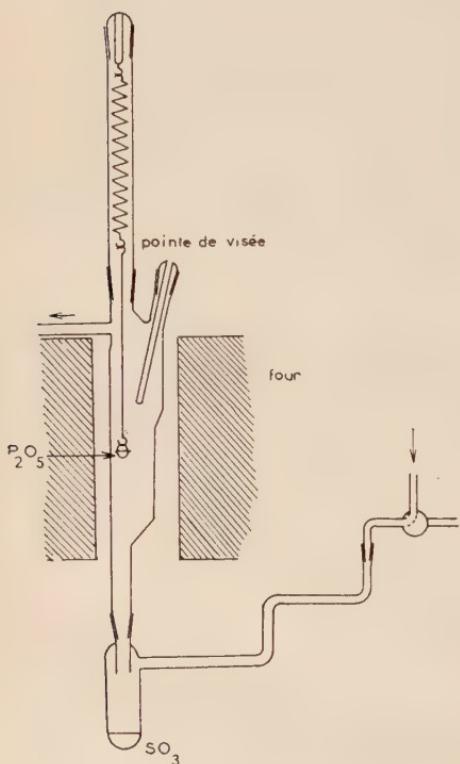


Fig. C.

Le ressort, au lieu d'être placé à l'intérieur du four, est placé hors de celui-ci, la nacelle étant réunie au ressort par un fil de silice. On vise, non pas un élément de la nacelle, mais une pointe latérale fixée au voisinage du crochet terminant le ressort (cf. fig. C). Dans ces conditions, les variations de longueur du ressort inhérentes aux variations de température peuvent être considérées comme négligeables. De plus, le four utilisé n'ayant plus d'ouverture latérale de visée, la stabilité thermique du système est nettement améliorée. Les risques de condensation ont été partiellement éliminés en plaçant le tube contenant le ressort de silice à l'intérieur d'une enceinte isotherme (non figurée) maintenue à la température de 30° C.

I^o FIXATIONS ISOTHERMES POUR DES TEMPÉRATURES VOISINES DE 180°.
— Quatre expériences ont été faites. Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux ci-dessous :

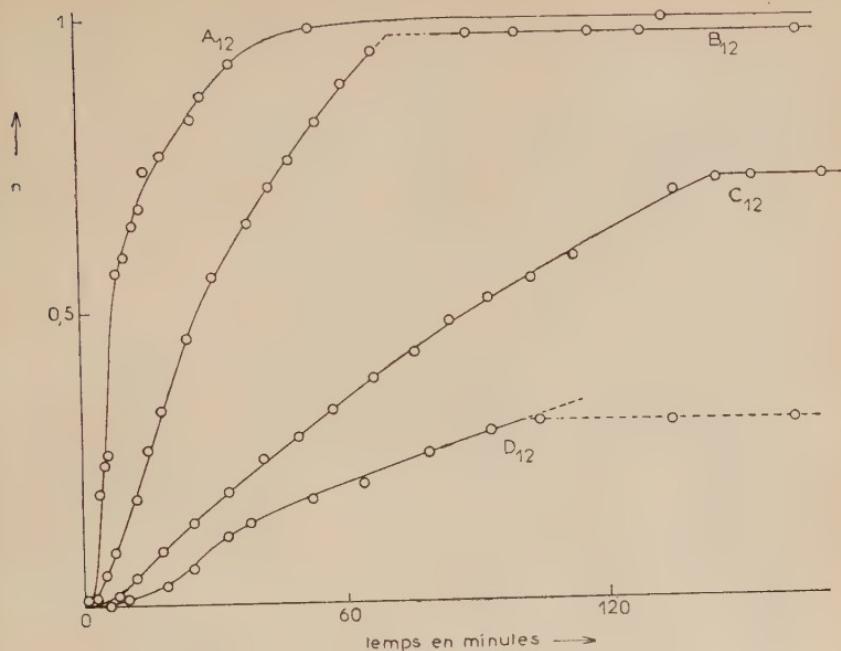


Fig. 7.

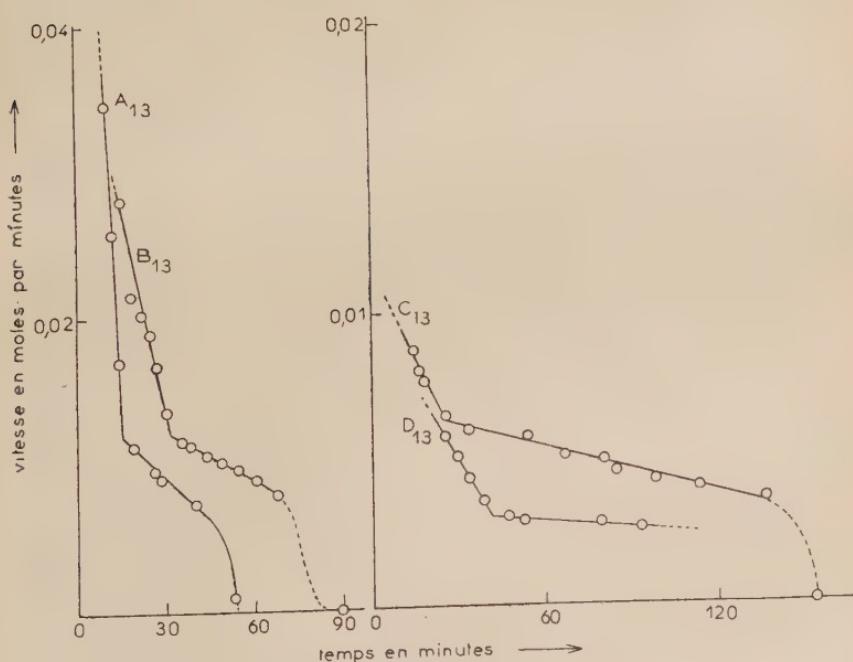


Fig. 8.

Courbe A ₁₂				Courbe B ₁₂			
Masse de As ₂ O ₃ : 0,107 g		Masse de As ₂ O ₃ : 0,0495 g					
Température du four : 18°		Température du four : 20°					
» du bain SO ₃ : 40°		» du bain SO ₃ : 40°		<i>t</i>	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>v</i>
0	0	0		0	0	0	
2	0,1	0,0170		5	0,15	0,0551	
4	1,1	0,190		10	0,38	0,1395	
5	1,4	0,242		12	0,50	0,1836	
6	1,5	0,259	0,457	15	0,71	0,2607	0,0281
8	3,3	0,570	0,085	18	0,91	0,334	0,0215
10	3,45	0,596	0,035	21	1,07	0,393	0,0203
12	3,78	0,651	0,0258	24	1,25	0,459	0,0190
14	3,95	0,682	0,0171	27	1,41	0,518	0,0167
19	4,45	0,770	0,0141	30	1,53	0,562	0,0137
26	4,80	0,830	0,0096	35	1,69	0,621	0,0117
28	5,03	0,870	0,0091	38	1,78	0,654	0,0114
35	5,35	0,924	0,0074	43	1,95	0,726	0,0107
53	5,70	0,985	0,001	48	2,07	0,760	0,0102
134	5,8	1,00	0	54	2,25	0,826	0,0097
200	5,8	1,00	0	60	2,43	0,889	0,0090
				67	2,57	0,944	0,0079
				89	2,65	0,973	0
				100	2,65	0,973	0
				117	—	—	—
				165	—	—	0

L'examen même qualitatif des isothermes $n(t)$ et des courbes de vitesse correspondantes $v(t)$ met en évidence les analogies et les différences entre la cinétique de cette réaction et celle des réactions P₂O₅ étudiées dans le chapitre précédent.

1^o Le début de la fixation correspond à une phase inductive durant laquelle la vitesse $\frac{dn}{dt}$ croît très vite à partir de la valeur 0 (régime I). Un tel phénomène a déjà été signalé. Nous l'avions interprété de la façon suivante :

— croissance progressive de la pression de vapeur saturante de SO₃ depuis la valeur 0 jusqu'à la valeur p de régime ;

— diffusion de SO₃ à l'intérieur des grains de P₂O₅.

Il en est certainement de même dans le cas de As₂O₃.

2^o Au-delà du point d'inflexion, la vitesse diminue, mais, contrairement à ce que nous avions observé précédemment, cette diminution n'a pas lieu de façon régulière. Le phénomène déjà nettement visible sur les isothermes où il se manifeste par un aplatissement brutal des courbes (en particulier A₁₂, B₁₂, D₁₂) devient indiscutable lorsque l'on examine

Courbe C ₁₂				Courbe D ₁₂			
<i>t</i>	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>v</i>	<i>t</i>	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>v</i>
Masse de As ₂ O ₃ : 0,853 g Température du four : 24°4 " du bain : 42°5				Masse de As ₂ O ₃ : 0,60 g Température du four : 26°5 " du bain : 42°5			
1	0,04	0,0135		0	0	0	
6	0,05	0,0169		6	0	0	
11	0,10	0,0338		10	0,02	0,0138	
12	0,14	0,0474		14	0,05	0,0344	
14	0,195	0,066	0,00875	19	0,05	0,0344	
16	0,25	0,0845	0,0081	23	0,08	0,0550	
18	0,28	0,095	0,00773	25	0,09	0,062	0,00583
21	0,35	0,118		29	0,17	0,117	0,00513
25	0,42	0,142	0,00653	33	0,17	0,117	0,00435
29	0,555	0,188		38	0,20	0,138	0,00358
33	0,56	0,192	0,00605	47	0,23	0,158	0,00305
45	0,78	0,264		52	0,26	0,179	0,00292
49	0,845	0,285		64	0,30	0,206	
53	0,93	0,315	0,0058	79	0,37	0,255	0,00282
60	1,04	0,352		93	0,42	0,289	0,0026
66	1,14	0,385	0,00515				
71	1,18	0,399					
80	1,35	0,457	0,00502				
84	1,43	0,483	0,0046				
89	1,445	0,490	0,00432				
98	1,59	0,538	0,00425	104	0,45	0,309	
113	1,75	0,590	0,0040	140	0,45	0,309	
136	2,07	0,608	0,0036	163	0,45	0,309	
146	2,135	0,720	0				
206	2,14	0,724	0				

(Expérience arrêtée
faute de réserves de SO₃)

les courbes de vitesse. La vitesse diminue d'abord très vite : il est probable que la loi de variation est alors de forme : $\log v = a - bt$, analogue à la loi déjà mise en évidence dans l'étude de la fixation de SO₃ sur P₂O₅. Le domaine très limité, et d'autant plus limité que la vitesse moyenne est plus faible, dans lequel cette loi serait valable n'en permet toutefois pas une vérification sérieuse (régime II). Puis brusquement la diminution de vitesse devient beaucoup moins rapide en même temps que la loi de variation semble modifiée. Tout se passe comme si, après cette rupture de pente, la valeur devenait une fonction linéaire décroissante du temps de la forme :

$$x = c - dt$$

(régime III)

Le domaine de validité de cette loi est très étendu et d'autant plus que la vitesse moyenne de fixation est plus faible. Il nous a semblé inutile et assez vain de calculer numériquement les constantes *c* et *d*.

dont la signification physique ne nous est pas apparue clairement. On peut déterminer avec une assez grande précision le moment où se produit ce changement de régime et par conséquent le nombre de moles de SO_3 fixées à cet instant. On trouve :

A_{12}	$n_1 = 0,675$
B_{12}	$n_2 = 0,58$
C_{12}	$n_3 = 0,14$
D_{12}	$n_4 = 0,195$

La rupture n'a donc pas lieu pour une valeur de n constante. Il semble que n décroisse lorsque la température croît, mais il n'est pas impensable que ce soit la masse totale m de As_2O_3 utilisée qui joue le rôle essentiel, n diminuant lorsque m augmente.

3^o En fin de fixation, les courbes $n(t)$ ne semblent pas tendre asymptotiquement vers une limite comme on pourrait s'y attendre. Brusquement, alors que la vitesse conserve encore une valeur notable, la réaction est stoppée et la vitesse s'annule. Le phénomène est très net sur les courbes B_{12} et C_{12} . Il est beaucoup moins net sur la courbe A_{12} , mais la fixation très rapide dans ce cas ne nous a pas permis de tracer avec sécurité l'isotherme correspondante.

4^o Les deux premières expériences faites A_{12} et B_{12} ne portaient que sur de très faibles masses de As_2O_3 , respectivement 0,107 et 0,0495 g. Les limites de fixation obtenues étaient alors les suivantes :

$$\begin{array}{ll} n = 1,00 & A_{12} \\ n = 0,973 & B_{12}. \end{array}$$

Il nous avait semblé normal d'admettre dans ces conditions l'existence d'un composé stœchiométrique de formule As_2O_3 , SO_3 identique, tout au moins du point de vue composition centésimale, au produit déjà signalé par de nombreux chercheurs et obtenu par Adie (*loc. cit.*) à partir de SO_4H_2 concentré. L'expérience C_{12} portant sur une quantité de As_2O_3 nettement plus grande (0,853 g) n'a pas confirmé ces résultats. La valeur de n correspondant au palier de fixation est beaucoup plus petite :

$$n = 0,724.$$

5^o Si l'on compare les diverses isothermes les unes aux autres, quelques idées générales peuvent aisément être mises en évidence :

— La vitesse de fixation de SO_3 correspondant à une valeur de n donnée est d'autant plus petite que la température est plus élevée. Nous retrouvons là un fait déjà signalé dans l'étude précédente.

— Si l'on étudie d'une façon précise les vitesses correspondant au régime III :

$$v = c - dt.$$

On constate que dans tout le domaine exploré, *c* et *d* sont des fonctions décroissantes de la température.

— Une interprétation, même qualitative, de cet ensemble de résultats s'avère difficile. Nous ferons seulement quelques hypothèses plausibles.

— Le régime II de fixation semble être normal, correspondant sans doute à une réaction simple :



dont le mécanisme est du même type que celui de la fixation de SO₃ sur P₂O₅.

— Le régime III correspond certainement à un nouveau phénomène. Nous avons pensé que la formation du composé As₂O₃, *n*SO₃ s'accompagnait d'un accroissement de volume suffisant pour constituer à la surface de chaque grain de As₂O₃ une couche continue difficilement perméable ; la fixation se continuant ensuite par diffusion du SO₃ fixé des couches externes vers les couches internes.

— La vitesse de la réaction est alors déterminée par la vitesse à laquelle les moles de SO₃ déjà fixées dans le réseau des couches externes peuvent s'en échapper sous l'influence de l'agitation thermique pour se fixer dans les couches internes non saturées. En schématisant à l'extrême, on peut dire que le régime III correspond à un phénomène de diffusion intra-réticulaire et non plus à un phénomène extra-réticulaire, prédominant dans le régime II.

— Deux derniers points enfin différencient nettement la réaction étudiée de la réaction du type P₂O₅, SO₃. Il s'agit d'une part de la brusque rupture de pente observée en fin de fixation et d'autre part du résultat anormal constaté dans l'expérience III en ce qui concerne la limite de fixation. Deux observations expérimentales suggèrent une interprétation simple et plausible.

— D'une part, la masse de As₂O₃ mise en jeu dans l'expérience III était beaucoup plus grande que les masses utilisées dans les expériences II et I.

— D'autre part, dans des conditions il est vrai très différentes (200° C) nous avons observé la formation d'une « croûte » superficielle isolant le As₂O₃ située au fond du récipient du SO₃ de l'atmosphère extérieure.

On peut donc penser que le blocage de la réaction provient de la formation d'une couche imperméable à la surface du produit. Si l'épaisseur de celui-ci est très faible, le blocage ne se fait pratiquement qu'en fin de réaction : si la masse est plus importante, elle se fait pour des valeurs de *n* variables mais toujours plus petites que I.

2^o STABILITÉ THERMIQUE DU COMPOSÉ As₂O₃, SO₃. — Nous avons constaté précédemment que la vitesse de la réaction de fixation dimi-

nue très vite lorsque la température augmente. Si l'on caractérise cette vitesse par les rendements horaires correspondants, on trouve en effet :

$$\begin{array}{ll} r = 1 & \text{pour } \theta = 18^\circ \text{ C} \\ r = 0,35 & \text{pour } \theta = 24^\circ 4 \text{ C} \end{array} \quad \begin{array}{ll} r = 0,89 & \text{pour } \theta = 20^\circ \text{ C} \\ r = 0,21 & \text{pour } \theta = 26^\circ 9 \text{ C.} \end{array}$$

Ceci nous avait conduit à penser que, comme dans le cas de la fixation de SO_3 sur P_2O_5 , la réaction $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ était réversible et que la température d'équilibre, pour une même pression partielle de SO_3 , était voisine de 30° ou 40° C. En fait, il n'en est rien, comme nous l'ont montré deux séries d'expériences que nous résumerons brièvement :

a) Le composé $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ préparé dans l'expérience I, chauffé pendant 10 heures à des températures comprises entre 30° et 110° C ne subit aucune perte de poids et ne se dissocie donc pas en As_2O_3 et SO_3 dans ce domaine de température. Cette stabilité thermique assez inattendue et qui différencie nettement ce corps de P_4O_{10} , SO_3 avait déjà été observée par Adie qui avait constaté que $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ subissait une perte de poids de 5,4 p. 100 seulement après chauffage à 225° C pendant 4 heures, alors que la dissociation complète correspondrait à une perte de poids de 28,7 p. 100.

b) Si l'on maintient As_2O_3 en présence de SO_3 à pression constante, on constate qu'il y a augmentation de poids quelle que soit la température, tout au moins dans le domaine 30° - 110° C. La vitesse de fixation est d'autant plus faible que la température est plus élevée, comme il fallait s'y attendre. C'est ainsi qu'à 70° C le rendement horaire est de l'ordre de 0,028. L'allure des isothermes de fixation reste la même qu'aux plus basses températures. La succession des trois premiers types de fixation peut continuer à être mise en évidence. Bien entendu, il est matériellement impossible de réaliser des expériences d'assez longue durée pour que la limite de fixation puisse être atteinte à 85° C : au bout de 6 heures, 0,0806 mole de SO_3 seulement est fixée.

Il semble donc bien que dans tout le domaine de température exploré, la seule réaction qui ait lieu soit la réaction irréversible :



dont le mécanisme reste le même quelle que soit la température.

3° COMPORTEMENT DU SYSTÈME AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES. EXISTENCE PROBABLE DU COMPOSÉ $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot \text{SO}_3$. — La recherche d'une température à partir de laquelle la réaction précédente cesserait d'avoir lieu nous a conduit à faire un essai à 200° C, portant sur un échantillon de As_2O_3 pesant 0,1285 g.

Une première partie de l'expérience a été conduite à température sensiblement constante et voisine de 200° C (du temps 0 au temps 68). La seconde partie correspond à des températures décroissant régulièrement de 190° C à 146° C. La courbe A₁₆ traduit les résultats

tats obtenus. Un nouveau phénomène apparaît. En effet, la réaction précédemment étudiée avait lieu d'autant plus lentement que la température était plus élevée. Nous avons vu par exemple qu'à une température de l'ordre de 70° C le rendement horaire était de l'ordre de 0,028. On s'attendrait donc à avoir dans ces conditions nouvelles un rendement horaire pratiquement nul. Or, il n'en est pas ainsi. D'une part, il y a une fixation effective de SO₃. D'autre part, cette fixation est beaucoup plus rapide que celle observée dans l'expérience conduite à 70° C. Il s'agit certainement d'une réaction nouvelle, obéissant à un mécanisme nouveau.

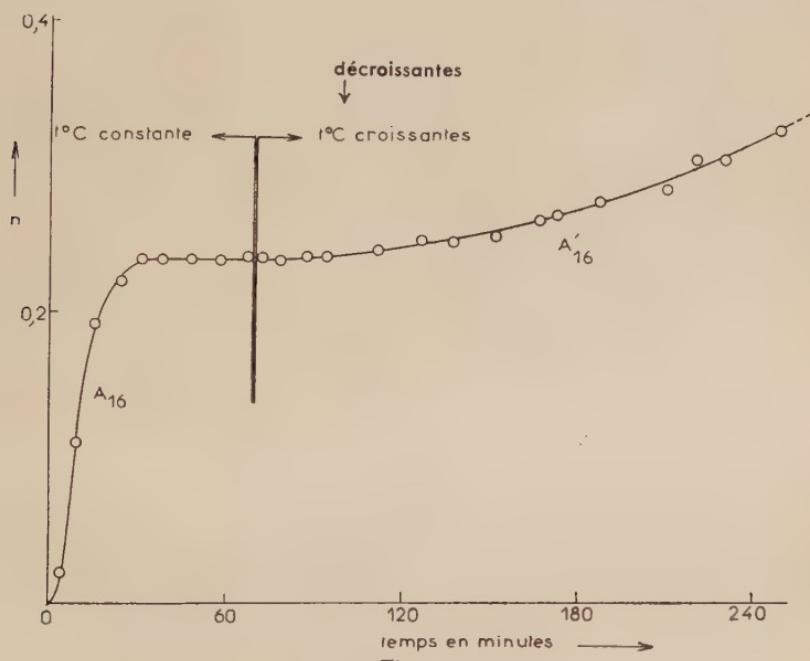


Fig. 9.

Un point commun aux deux types de phénomènes doit cependant être noté : comme dans le cas précédent, la réaction semble stoppée brusquement et la vitesse diminue très vite avant que la limite de fixation ne soit atteinte. Dans le cas présent, cette limite de fixation correspond à $t = 30$ minutes et $n = 0,235$. La valeur de n reste ensuite constante tant que la température ne varie pas sensiblement.

L'examen de l'échantillon correspondant montre la formation superficielle d'une couche d'aspect vitreux, presque transparente, adhérente très solidement au verre et ressemblant beaucoup à la variété vitreuse de As₂O₃. Cette couche vitreuse isole complètement une masse blanche,

poudreuse, très analogue d'aspect à la variété α de l'anhydride arsénieux. La quantité de produit entré en réaction n'était pas assez grande pour faire une analyse chimique de chacune des deux couches en présence. Cette hétérogénéité de l'échantillon obtenu entraîne une interprétation très simple et sans doute indiscutable des modalités de la réaction déjà signalées.

La fixation de SO_3 s'accompagne d'une profonde modification de structure conduisant à la formation d'une couche superficielle imperméable. La réaction s'arrête brusquement lorsque cette couche est suffisamment épaisse et suffisamment continue pour isoler le produit non transformé de l'atmosphère extérieure. C'est d'ailleurs cette observation qui nous a conduit à admettre que, même dans le cas des réactions à basse température, le blocage de la fixation était dû à un phénomène de ce genre.

Les constatations qualitatives faites jusqu'ici permettent, avant d'aller plus loin, de faire quelques hypothèses raisonnables concernant le mécanisme de ce nouveau type de réaction. En effet, le passage de la variété α de As_2O_3 à la variété vitreuse se fait vers 225°C , certains corps, H_2O notamment, la catalysent.

On peut alors légitimement envisager que la réaction de fixation se fait comme suit :

a) A 190°C le réseau normal de A_2O_3 est du type α stable dans ces conditions. La réaction de fixation :



a bien lieu, mais avec une vitesse extrêmement faible. Après un temps très court, les mailles de ce réseau renferment donc ϵ moles de SO_3 , ϵ étant plus grand dans les couches superficielles que dans les couches profondes à cause de la diffusion extragranulaire.

b) A 190°C le passage $\text{As}_2\text{O}_3 \alpha \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3$ vitreux n'a pas lieu, tout au moins avec une vitesse appréciable, mais comme nous sommes tout près de la température d'équilibre, les potentiels thermodynamiques de ces deux variétés sont probablement très voisines. On peut penser qu'une quantité de SO_3 , même très faible, insérée dans les mailles du réseau α modifie suffisamment les constantes thermodynamiques de ce dernier pour que le passage à la forme vitreuse devienne possible. On peut également penser que ce passage à 190°C n'a lieu que si $\epsilon \geq \epsilon_0$. On comprend alors que le changement d'état allotropique ait lieu préférentiellement en surface ; ϵ atteignant d'abord la valeur ϵ_0 dans les couches superficielles et non dans les couches profondes. Tout se passe comme si SO_3 catalysait le passage de la variété I à la variété II.

c) SO_3 extérieur va alors se trouver en présence d'un nouveau type de réseau. A ce nouveau type de réseau correspondra un nouveau type de réaction de fixation, beaucoup plus rapide à la même température

que le premier type de réaction. Peut-être la justification de ce fait tient-elle essentiellement dans le désordre relatif caractérisant le réseau de As₂O₃ vitreux.

SO₃ va donc se fixer très rapidement dans les couches superficielles déjà transformées. Mais alors le gradient de concentration varie très vite vers l'intérieur de l'échantillon, et pour des couches profondes ne croît pratiquement pas et la transformation allotropique n'a pas lieu pour ces couches, la concentration effective en SO₃ dans leur voisinage restant constamment trop faible.

d) Le composé formé que nous écrirons (As₂O₃)_n, SO₃ présente le même aspect que As₂O₃ vitreux et constitue une couche imperméable. Lorsque cette couche est continue, les couches inférieures étant isolées du SO₃ extérieur ne peuvent définitivement plus subir de transformation allotropique. Le mécanisme de fixation est alors bloqué et l'hétérogénéité du produit obtenu subsistera tout au moins tant que les conditions de température ne varieront pas ; c'est bien ce que nous avons constaté expérimentalement.

Par contre, lorsque la température s'abaisse, la valeur de *n* ne reste pas constante et croît à nouveau (cf. seconde partie de la courbe A₁₆). Cette augmentation de *n* ne commence à se manifester qu'à partir de la température 122° C ; elle est de plus en plus rapide à mesure que la température s'abaisse. Il est probable que cette nouvelle fixation, d'ailleurs assez limitée, provient d'une nouvelle modification de l'état des couches superficielles. L'abaissement de température favorise le passage du réseau II au réseau I comme elle favorise le passage de As₂O₃ vitreux à As₂O₃α. Cette modification de l'état allotropique se manifeste certainement par la formation de fissures à travers lesquelles le SO₃ peut à nouveau se propager vers les couches inférieures, où reprend alors une réaction de fixation du type I, d'autant plus rapide que la température est plus basse.

L'inconvénient des expériences de ce type est de ne pas permettre d'accéder aisément à la valeur limite de *n* dans des conditions données de températures et de pressions. Délaissant l'aspect cinétique de la question, nous avons cherché à modifier le dispositif précédent de façon à pouvoir accéder commodément à cette grandeur.

Dans le but d'obtenir une couche d'anhydride arsénieux très mince et répartie sur une aussi grande surface que possible, nous avons utilisé un tube pyrex, d'un diamètre intérieur voisin de 2 cm, muni d'un renflement central permettant de localiser la zone où l'on collectera ultérieurement les produits de la réaction. Ce tube, dans lequel une faible quantité de As₂O₃ a été préalablement introduite, est placé horizontalement à l'intérieur d'un four électrique et chauffé progressivement jusqu'à ce que la totalité de As₂O₃ se trouve en phase vapeur. Au refroidissement, As₂O₃ se dépose alors le long des parois d'une façon

très régulière. Le tube, maintenu à la température à laquelle on se propose d'étudier la réaction, est ensuite connecté à l'appareil générateur de SO_3 . Un couple, à gaine axiale, permet d'apprécier la température dans la région centrale.

De nombreuses expériences ont été faites à diverses températures. Les résultats sont consignés ci-dessous :

En général, tout au moins lorsque la quantité de produit recueilli était suffisante, nous avons fait deux analyses distinctes dont les résultats sont notés n_1 et n_2 et la valeur moyenne n . Ce sont ces valeurs moyennes qui ont été portées sur le diagramme 17 représentant les variations de n en fonction de la température.

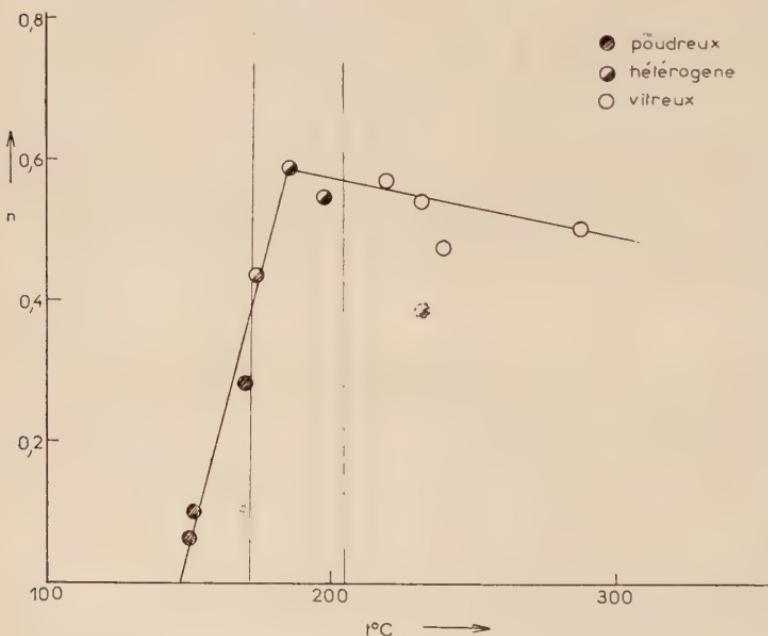


Fig. 10.

Les résultats obtenus sont cohérents et peuvent être résumés comme suit :

1° Au-dessous de 170° C, aucune modification de l'aspect du produit obtenu ne peut être mise en évidence. Celui-ci est toujours blanc et poudreux. La valeur de n correspondante reste très faible. Il ne s'agit pas, comme nous l'avons déjà dit, d'une valeur limite de la fixation, mais simplement au fait que, dans ce domaine de température, la réaction de fixation, du type I, est trop lente, pour que cette limite puisse être atteinte en un temps de 1 ou 2 heures.

N°	Température	Résultats des analyses	Observations
I	150° C	$n_1 = 0,057$ $n_2 = 0,069$ $n = 0,063$	Produit homogène poudreux.
2	152° C	$n_1 = 0,100$ $n_2 = 0,136$ $n = 0,118$	<i>Idem.</i>
3	170° C	$n = 0,286$	<i>Idem.</i>
4	174° C	$n = 0,436$	Ces deux types d'échantillons ont été préparés dans une même expérience faite avec un four provisoire possédant un gradient élevé de température. La partie centrale poudreuse correspond à l'échantillon (4), les parties latérales vitreuses aux échantillons (5).
5	186° C	$n_1 = 0,584$ $n_2 = 0,597$ $n = 0,590$	
6	198° C	$n = 0,547$	Masse vitreuse importante renfermant quelques inclusions poudreuses. Valeur de n certainement erronée par défaut.
7	220° C	$n_1 = 0,596$ $n_2 = 0,544$ $n = 0,570$	Vitreux dans sa totalité.
8	232° C	$n_1 = 0,389$ $n_2 = 0,383$ $n = 0,386$	Fait également avec four provisoire. La quantité de As ₂ O ₃ distillé était très grande et la totalité du As ₂ O ₃ n'a pas été transformée. La température et la valeur de n sont sujettes à caution.
9	232° C	$n_1 = 0,530$ $n_2 = 0,550$ $n = 0,540$	Expérience complémentaire conduite dans un four définitif avec quantité de As ₂ O ₃ nettement plus faible. Produit entièrement vitreux. A la surface du produit apparaissent de curieuses efflorescences dont nous parlerons plus loin.
10	240° C	$n_1 = 0,445$ $n_2 = 0,505$ $n = 0,475$	Même aspect que précédemment mais la masse de produit est très importante. Les efflorescences ont été photographiées.
11	288° C	$n_1 = 0,498$ $n_2 = 0,529$ $n_3 = 0,523$ $n = 0,516$	<i>Idem.</i> Quantité de As ₂ O ₃ distillé très faible.

2° De 170° à 200° C les produits sont hétérogènes ; poudreux dans certaines régions du tube, vitreux dans les parties les plus chaudes. Les valeurs de n correspondantes sont beaucoup plus élevées et varient entre 0,4 et 0,6.

3° Au-dessus de 200° C, les produits sont uniquement vitreux. La

valeur de n semble diminuer alors légèrement en fonction de la température et tendre vers 0,5 lorsque la température croît. Les deux valeurs anormalement basses correspondant aux expériences (8) et (9) proviennent certainement de ce que la quantité de As_2O_3 distillé était trop importante pour que l'on puisse obtenir un composé homogène saturé.

L'aspect et le comportement des échantillons vitreux sont assez remarquables pour que nous les décrivions avec quelques détails.

Fraîchement préparés et laissés sous atmosphère inerte à une température voisine de leur température de préparation, ils sont parfaitement transparents, même sous une épaisseur de l'ordre de 1 cm. Si la température de préparation est assez élevée et supérieure à 230° C, deux phénomènes apparaissent simultanément.

La presque totalité du produit se rassemble dans les parties basses de l'appareil. Si celui-ci est légèrement incliné — observé accidentellement au cours de l'expérience (11) — la surface n'en reste pas moins horizontale. Nous n'avons cependant pas observé l'existence d'un état liquide nettement caractérisé.

La surface libre n'est pas uniforme, mais présente de singulières stratifications apparaissant de place en place. Il s'agit d'empreintes d'une profondeur de l'ordre du millimètre, ayant une forme parfaitement circulaire si elles se développent librement et présentant des stries rayonnant autour d'un centre. Ces stratifications ne se forment pas au refroidissement mais existent déjà lorsque le tube-laboratoire est retiré du four (voir planche I). Le phénomène n'est pas accidentel et a été observé au cours des expériences (9), (10) et (11).

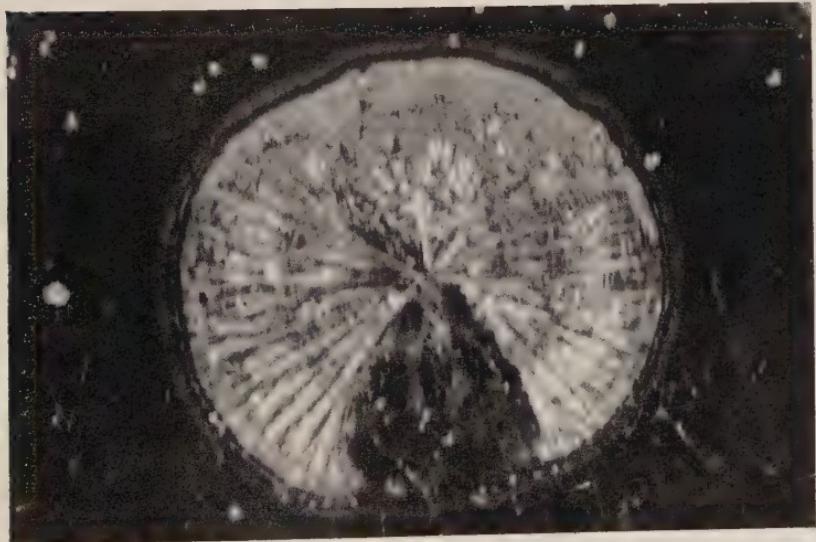
Au refroidissement en atmosphère inerte, des craquelures apparaissent dans la masse et si cette masse est assez importante, les tensions internes peuvent être suffisantes pour briser le tube (expérience 10).

Très dur, ce corps adhère fortement au verre et ne peut être broyé que malaisément.

Abandonné à l'air humide, il ne fume pas, contrairement aux composés préparés à basse température, mais change assez rapidement d'aspect : la surface devient opalescente, puis blanche et poudreuse. Assez peu hygroscopique, il n'est détruit que lentement par l'eau froide, mais se délite assez rapidement dans l'eau bouillante. La présence de SO_3 dans ce composé ne se manifeste pas, tout au moins de façon directe : on peut le laisser en contact avec un papier-filtre sans que celui-ci soit détruit.

L'étude de la stabilité thermique est difficile. Il semble bien que le composé ne se dissocie qu'à une température à laquelle la volatilisation de As_2O_3 est déjà notable. Il est, dans ces conditions, pratiquement impossible d'interpréter les courbes thermogravimétriques. Nous n'avons pas jugé utile de reproduire celles que nous avions obtenues.

PLANCHE I



Signalons toutefois qu'une élévation rapide de température poussée jusqu'à 400° C environ produit une volatilisation partielle du produit accompagnée d'un dégagement de SO₂. Il ne semble pas cependant que, dans ces conditions, As₂O₃ ait été oxydé en As₂O₅. Seule la dissociation thermique de SO₃ intervient probablement.

Nous avons enfin cherché à étudier aux rayons X la structure d'échantillons poudreux ou vitreux préparés à diverses températures. Cette étude a été infructueuse. *Quel que soit le produit de départ le spectre obtenu est toujours celui de As₂O₃.* Aucune raie nouvelle n'a pu être mise en évidence. Aucune variation des paramètres de la maille n'a pu être observée. En fait, les paramètres de la maille diminuent lorsque la température s'élève ; mais cette variation relative très faible, de l'ordre de 6/1 000, est peut-être due à des causes accidentelles. Il est possible que cet échec provienne de la méthode expérimentale utilisée : en effet, ne disposant pas de chambres à rayons X à atmosphère contrôlée, il nous a été nécessaire de procéder de la façon suivante :

- extraction des échantillons du tube-laboratoire ;
- broyage de ces échantillons ;
- examen entre lames de cellophane.

Dans ces conditions, les composés poudreux qui s'hydrolysent rapidement peuvent avoir donné (As₂O₃) α et SO₄H₂. Les composés vitreux peu stables à basse température, se transforment partiellement en (As₂O₃, nSO₃) α qui lui-même s'hydrolyse. La partie non transformée vitreuse ne donne aucune raie nette de diffraction. La partie transformée redonne les raies de As₂O₃ α .

Il est difficile, dans ces conditions, de préciser la nature des composés vitreux. Deux phénomènes sont *a priori* plausibles :

1^o Les corps obtenus résultent d'une absorption de SO₃ et ne constituent pas à proprement parler des composés définis. La décroissance de *n* de la valeur 0,6 à la valeur 0,518 lorsque la température s'élève s'expliquerait ainsi aisément : la limite de fixation étant, comme c'est en général le cas lorsque de tels phénomènes sont en jeu, d'autant plus basse que la température est plus élevée.

2^o Il s'agit d'un composé stoechiométrique bien défini, correspondant vraisemblablement à la formule A₄O₆, SO₃, c'est-à-dire à *n* = 0,5. Les valeurs expérimentales *n* < 0,5 s'expliquant par la difficulté d'obtenir un produit homogène et les valeurs *n* > 0,5 obtenues pour des couches très minces, s'expliquant peut-être par une adsorption de SO₃ se surajoutant à la fixation chimique proprement dite, adsorption d'autant plus faible comme nous l'avons déjà dit que la température est plus élevée.

Il semble difficile, tout au moins en utilisant cette méthode expérimentale, de trancher la question.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Si l'on excepte le premier chapitre, dans lequel nous avons exposé une méthode simple et efficace de préparation de SO₃ anhydre, l'essentiel de notre travail peut être considéré comme une contribution à l'étude de réactions hétérogènes mettant en jeu une ou plusieurs phases solides et une phase gazeuse.

Les difficultés expérimentales dues à la présence de SO₃ nous ont empêché de conduire cette étude par l'emploi de méthodes classiques : mesures de tensions de vapeur, analyses aux rayons X. Nous avons été conduit à caractériser les réactions que nous nous proposions d'étudier par les variations de poids subies au cours du temps par la phase solide. Il est possible de mettre en évidence ces variations d'une façon pratiquement continue en mesurant les allongements subis par un ressort spiral de silice ou éventuellement de pyrex. La méthode est suffisamment sensible et suffisamment fidèle pour que les résultats puissent servir de point de départ à une interprétation cinétique.

Une première étude a porté sur le système constitué par P₂O₅ solide en présence de SO₃ gazeux. Nous avons mis en évidence l'existence d'un composé stœchiométrique peu stable, ayant pour formule P₄O₁₀, SO₃ totalement dissocié à une température de l'ordre de 60° C sous une tension de vapeur de SO₃ égale à une atmosphère. Le mécanisme de la réaction probablement réversible :



a été étudié et discuté en détail. Il est probable que les anomalies constatées au cours de la fixation sont dues à un phénomène de diffusion extra-réticulaire.

Nous avons pu également montrer que la réaction de dissociation suivait la loi d'Arrhenius, d'une façon rigoureuse, alors que la réaction de fixation suivait une loi opposée. Les valeurs absolues des « énergies d'activation » étant d'ailleurs égales.

Une seconde étude, portant sur le système As₂O₃ solide — SO₃ gazeux s'est révélée beaucoup plus complexe. Il semble bien que deux types de réactions interviennent :

1^o Lorsque la température est inférieure à 60° C, un premier composé stœchiométrique apparaît, de formule As₄O₆, 2SO₃, déjà signalé par divers auteurs. La réaction de fixation ne semble pas réversible. Son mécanisme est certainement beaucoup plus complexe que dans le cas précédent. Diverses phases de la fixation, obéissant certainement à des lois différentes, ont pu être mises en évidence.

2^o Lorsque la température est supérieure à 180° C, une seconde réaction, accompagnée d'un changement de structure se manifeste. La fixation est irréversible et conduit à un composé répondant à la formule As₄O₆, SO₃. L'individualité de ce corps semble beaucoup plus accusée que pour les deux autres composés signalés précédemment et se marque notamment par sa résistance à l'hydrolyse.

Ce mémoire, incomplet à bien des égards, apporte cependant une intéressante contribution à l'étude des systèmes assez mal connus, constitués par la mise en présence d'anhydrides d'acides. Les composés limites que nous avons obtenus et dont l'existence ne pourra être considérée comme définitive qu'après une étude aux rayons X que nous n'avons pu tenter, ne possèdent certainement pas une individualité suffisante pour mériter le nom d'anhydrides mixtes. Leur faible stabilité rend difficile leur mise en évidence par les méthodes chimiques classiques et la technique que nous avons utilisée était sans doute une des rares voies d'accès permettant de les déceler. En dehors même de leur existence et de leur structure, il serait certainement intéressant d'étudier d'une façon plus détaillée que nous ne l'avons fait leur stabilité thermique et le mécanisme de leur formation. C'est dans ce sens que nous nous proposons de poursuivre ultérieurement ce travail.

*Travail effectué à la Sorbonne,
Laboratoire de M. le Professeur CHRÉTIEN.*

LIVRES NOUVEAUX

Le cycle du carbone dans la photosynthèse, par J. A. BASSHAM et M. CALVIN, traduit de l'anglais par J. DAUTA. 1 vol. 122 pages (Dunod, édit., Paris, 1959). Prix : relié : 850 fr.

La photosynthèse est au centre de la Biologie et de la Physiologie végétales. Dans quelques années, ses applications prendront peut-être une importance économique décuplée. Après le retard dû à la guerre, on ne trouve encore en France que peu de mises au point sur ce sujet fondamental.

Ce nouvel ouvrage publié dans la Collection des Monographies Dunod intéresse les étudiants biologistes ou chimistes, à qui il fournira un rappel des bases classiques, et surtout un précis des acquisitions récentes. Ce travail donne également aux physiciens un exemple des services essentiels de la contribution qu'ils peuvent eux-mêmes apporter aux recherches sur la photosynthèse comme aux recherches biologiques modernes et les aidera donc à s'orienter vers ces recherches.

L'exposé des problèmes théoriques de la photosynthèse, l'indication détaillée des méthodes modernes (chromatographie, isotopes, etc.) notamment, retiendront plus spécialement l'attention des professeurs et des chercheurs.

P. I.

LES PSEUDO-ESTERS PHÉNOLIQUES DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX : LES DÉRIVÉS DE LA CHLORO-4 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3 (*)

Par ROLAND FORT

INTRODUCTION

Parmi les acides minéraux oxygénés susceptibles de former des esters aromatiques, il en est comme l'acide hypochloreux qui n'ont jamais fait l'objet d'études systématiques (**). Si certains auteurs (¹ à ⁵) ont cru pouvoir attribuer une structure d'hypochloryte d'aryle à des produits résultant de la chloruration poussée des phénols, leur existence n'a encore jamais été établie sur des bases indiscutables (⁶) (⁷) (⁸). Le but de ce travail a été d'examiner les possibilités de préparation et d'isolement de ces esters.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'ingénieur-docteur et soutenue le 28 mai 1956 devant la Commission d'examen.

(**) Les connaissances actuelles dans le domaine des hypochlorytes organiques sont exposées dans les deux articles (⁹) (¹⁰).

(¹) L. HOGOUNENQ, *Bull. Soc. Chim.*, 1889 [3], **2**, 805 et *Ann. de Chimie*, 1890 [6], **20**, 560.

(²) W. LAUER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 442.

(³) J. SUKNEVITCH et S. BUDNITZKY, *J. Prakt. Chem.*, 1933, **138**, 18 et *Zh. Obshch. Khim.*, 1934, **4**, 181.

(⁴) C. A. ELSTON, A. T. PETERS et F. W. ROWE, *J. Chem. Soc.*, 1948, 367.

(⁵) P. P. SHORIGIN et M. I. GOSTEV, *Zh. fiz. Khim.*, 1950, **24**, 938.

(⁶) M. V. LIKHOSHERSTOV et R. A. ARKHANGELSKAYA, *Zh. Obshch. Khim.*, 1937, **7**, 1914.

(⁷) S. GOLDSCHMIDT, R. ENDRES et R. DIRSCH, *Ber.*, 1925, **58**, 572.

(⁸) J. A. SHILOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 1938, **8**, 519 et 1939, **9**, 780.

(⁹) M. ANBAR et D. GINSBURG, *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 926-956.

(¹⁰) R. FORT et L. DENIVELLE, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1109.

Pour tenter d'atteindre ces produits, nous avons mis en œuvre uniquement des phénols ne possédant plus de groupements déplaçables par le chlore en ortho et en para de l'hydroxyle phénolique. Le pentachlorophénol, qui ne renferme aucun atome d'hydrogène nucléaire, constitue un produit de choix pour cette étude et c'est par lui que nous avons commencé l'expérimentation des divers modes opératoires susceptibles de conduire aux hypochlorites d'aryle :

— l'action du chlore sur les pentachlorophénates métalliques en suspension dans les solvants inertes ;

— l'action de l'acide hypochloreux, en phase hétérogène, sur des solutions tétrachlorocarboniques de pentachlorophénol ;

— l'action des hypochlorites d'aloyle sur le pentachlorophénol en solution dans un solvant inerte.

Ces réactions, qui n'ont encore jamais été étudiées avec des phénols polysubstitués, nous ont permis de transformer, avec de bons rendements, le pentachlorophénol en un même composé jaune, de formule C_6OCl_6 , fondant à 51° . En appliquant ensuite ces modes opératoires à d'autres phénols penta-, tétra-2,3,4,6 et tri-2,4,6 substitués, nous avons isolé une famille homogène de composés nouveaux, tous fortement colorés en jaune, présentant avec les hypochlorites d'aloyle connus un certain nombre d'analogies frappantes.

On trouve toutefois, pour certains de ces composés, la description dans la littérature chimique (¹¹), d'isomères incolores, obtenus par chloruration prolongée des phénols. Les auteurs n'ayant pu préciser la constitution de ces produits, les ont désignés par des noms particuliers comme : *hexachlorophénol* (¹¹), *trichlorophénol-chlore* (¹²), *cétochlorure de tétrachloroparacrésol* (¹³), etc.

Ces divers produits possèdent des réactivités assez voisines de celles des nôtres, mais ils s'en distinguent par leurs propriétés physiques (couleur, solubilité, point de fusion, spectre d'absorption, etc.).

En vue d'éclaircir ces cas d'isomérie, nous avons préparé quelques-uns de ces *chlorures*, d'après les indications fournies par la littérature chimique (¹⁴), et nous avons comparé leurs propriétés avec celles de nos produits.

La question restait de savoir si les réactions que nous avons étudiées, avec les phénols particuliers que nous avons choisis, nous ont bien permis d'isoler des hypochlorites d'aryle définis et stables ou si les

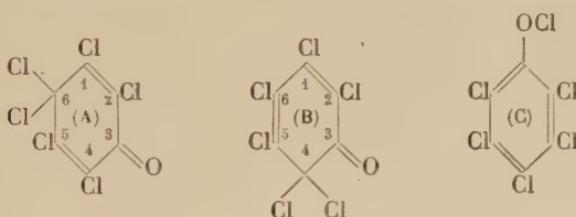
(¹¹) E. BARRAL, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1895 et *Bull. Soc. Chim.*, 1894 [3], **11**, 557 et 1895, **13**, 423.

(¹²) R. BENEDIKT, *Monatsh.*, 1883, **4**, 231.

(¹³) T. ZINCKE, *Liebigs Ann.*, 1903, **328**, 276-290.

(¹⁴) F. BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie* (4^e édit.), **7** (syst. numb. 620), 144-147 (1^{er} suppl., 96-97 ; 2^{er} suppl., 121-123).

produits ainsi obtenus ont une structure différente. Pour lever cette incertitude, nous avons eu recours aux méthodes de la spectroscopie moléculaire et notamment à la spectrophotométrie infra-rouge qui a révélé dans nos produits la présence d'un groupement cétonique que les méthodes chimiques ne permettaient pas de déceler. La poursuite de nos recherches a montré que les produits jaunes que nous avons ainsi isolés sont des dérivés polyhalogénés de la chloro-4 cyclohexadiène-1,5 one-3 (*) (B), tandis que les isomères incolores résultant de la perchloruration des phénols, dont la structure était incertaine jusqu'ici, sont les dérivés de la chloro-6 cyclohexadiène-1,4 one-3 (*) (A). Ces deux structures cyclohexadiéniques sont également isomères de celle (C) des véritables esters hypochloreux correspondants, encore inconnus :



En fait, ce travail divisé en cinq chapitres expose les connaissances nouvelles que nous avons établies dans la chimie des polyhalogénocyclohexadiène-1,5 ones-3 et des polyhalogénocyclohexadiène-1,4 ones-3.

(*) Remarques sur la nomenclature adoptée dans ce travail pour les halogénocyclohexadiénones. Il existe pour ces produits deux types isomères :

— le type (A), de structure apparentée à celle de la para-quinone, répertorié dans la littérature allemande soit à cyclohexadiène-1,4 one-6, soit à cyclohexadiène-1,4 one-3 et dans la littérature anglo-saxonne à cyclohexadiène-2,5 one-1 ;

— le type (B), de structure voisine de celle de l'ortho-quinone, répertorié dans la littérature allemande soit à cyclohexadiène-1,3 one-6, soit à cyclohexadiène-1,5 one-3 et dans la littérature anglo-saxonne à cyclohexadiène-2,4 one-1.

Nous avons adopté dans ce travail la nomenclature et l'ordre de numérotation des cycles utilisés dans le traité de Beilstein (14) et reproduits sur le schéma ci-dessus. Toutefois, pour éviter des confusions entre les cétones chlorées isomères, nous avons délaissé les termes compliqués de cette nomenclature, pour adopter les termes plus imaginés de *chlorures de quinones* et de *pseudohypochlorites d'aryle*.

Chlorures de quinones désignera les halogénocyclohexadiènes-1,4 ones-3, appartenant au type (A), terme déjà utilisé dans la littérature chimique pour désigner les produits résultant de la perchloruration des phénols.

Pseudohypochlorites d'aryle, que nous introduisons ici, désignera les halogénocyclohexadiènes-1,5 ones-3 appartenant au type (B), ce terme rappelant les analogies entre ces produits et les hypochlorites organiques connus (2) (15).

CHAPITRE PREMIER

Préparation des halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 ou « pseudohypochlorites d'aryle ».

Partie théorique.

Nous avons préparé ces produits à partir d'halogénophénols poly-substitués (*) en étudiant trois réactions différentes :

1^o L'action du chlore moléculaire sur les halogénophénates métalliques, en suspension dans des solvants inertes — Peu d'auteurs, à notre connaissance, ont étudié cette réaction ; ceux comme Schall (15), qui l'ont examinée avec des phénols peu substitués, n'ont obtenu que des chlorophénols. Ces réactions de chloruration ne sont plus possibles lorsqu'on utilise des phénols polysubstitués (*), c'est ainsi qu'avec le pentachlorophénol, nous avons obtenu un produit nouveau, jaune, fondant à 51°, de formule brute C₆OCl₆.

Le mode opératoire, que nous avons minutieusement mis au point avec ce phénol, consiste à introduire lentement et sous agitation, le dérivé sodé anhydre dans une solution tétrachlorocarbonique de chlore, maintenue constamment à saturation et à une température inférieure à + 10°. La suspension de pentachlorophénate se transforme rapidement en un gel de chlorure de sodium et le composé formé passe en solution dans le solvant.

La réaction principale peut s'écrire :



mais une réaction secondaire s'établit parfois entre le composé C₆OCl₆ formé et le pentachlorophénate qui n'a pas encore réagi :



elle sera étudiée au chapitre II ; signalons, dès maintenant, qu'on peut l'éviter en opérant à température suffisamment basse et en présence continue d'un grand excès de chlore.

(*) Nous entendons par ce terme, des phénols ne possédant plus, en positions 2, 4 et 6, de substituants déplaçables par le chlore ; tels sont : le pentachlorophénol, le tétrachloro-2,3,5,6 bromo-4 phénol, le trichloro-2,4,6 dibromo-3,5 phénol, le tétrachloro-2,3,5,6 para-crésol, le trichloro-2,4,6 méta-crésol, le trichloro-2,4,6 phénol, le pentabromophénol, etc.

(15) C. SCHALL, Ber., 1883, 16, 1901.

Parmi les dérivés métalliques susceptibles de réagir avec le chlore, le choix des phénates alcalins s'est imposé par la facilité de leur préparation ; mais nous avons constaté cependant que les phénates de métaux lourds (Pb, Ag, etc.) réagissent avec le chlore dans les mêmes conditions. Des solvants autres que le tétrachlorure de carbone peuvent être utilisés pour cette réaction, il suffit qu'ils soient inertes vis-à-vis du chlore et des composés formés.

Les connaissances acquises par l'étude des dérivés du pentachlorophénol nous ont permis d'aborder ensuite la préparation de nombreux autres *pseudohypochlorites*, en appliquant la même réaction à des halogénophénates penta-, tétra-2,3,4,6 et tri-2,4,6 substitués.

2^o L'action des solutions aqueuses d'acide hypochloreux sur les polyhalogénophénols. — Soper et Smith (16), en étudiant cette réaction avec des phénols peu substitués, n'ont obtenu que des chlorophénols. En appliquant aux phénols polysubstitués, une technique que nous avons établie par ailleurs pour la préparation des hypochlorites d'acyle (10), nous avons obtenu des dérivés identiques à ceux préparés par action du chlore sur les halogénophénates alcalins.

Le mode opératoire consiste à faire réagir une solution du phénol dans un solvant organique convenable, non miscible à l'eau, avec une solution aqueuse d'acide hypochloreux ; on choisit les rapports moléculaires des réactifs mis en présence de façon à ce qu'il y ait toujours un grand excès d'acide hypochloreux. Avec beaucoup de phénols polysubstitués, la réaction est totale ; elle peut s'écrire :



L'acide hypochloreux étant insoluble dans le solvant organique choisi, on suit la marche de la réaction par iodométrie, en dosant le pouvoir oxydant dans la couche aqueuse et dans la couche organique, avant la réaction et après. Lorsque le phénol conduit à un *pseudohypochlorite*, la réaction est rapide et le transfert du pouvoir oxydant de la couche aqueuse vers la couche organique, correspond sensiblement à une molécule d'acide hypochloreux par molécule de phénol mis en œuvre. Si, au contraire, il n'y a aucun transfert du pouvoir oxydant, c'est que le phénol ne réagit pas dans ces conditions avec l'acide hypochloreux. Si la consommation en acide hypochloreux est très supérieure au pouvoir oxydant acquis par la couche organique, c'est qu'il y a des réactions secondaires de chloruration par substitution. Le solvant utilisé pour cette réaction doit être à la fois, bon dissolvant du phénol et du produit formé, ne doit réagir ni avec l'acide hypochloreux, ni avec le *pseudo-*

¹⁶⁾ F. G. SOPER et G. F. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1926, 1582.

hypochlorite, ne doit pas extraire l'acide hypochloreux et doit être insoluble dans l'eau. Comme précédemment nous avons surtout utilisé le tétrachlorure de carbone.

Ce mode opératoire, n'exigeant pas la préparation des phénates anhydres, est plus commode que le précédent ; il évite les risques de condensation entre les *pseudohypochlorites* et les phénates ; il permet en outre d'identifier les *pseudohypochlorites* peu stables, directement par examen spectrophotométrique du milieu dans lequel ils se sont formés.

3^e L'action des *hypochlorites d'alcoyle sur les polyhalogénophénols.*

— Cette étude n'a été abordée jusqu'ici qu'avec des phénols peu ou pas substitués⁽⁷⁾ (⁹) (¹⁷) (¹⁸), cas où il se forme toujours des chlorophénols. En examinant par contre l'action de divers hypochlorites d'alcoyle, d'abord sur le pentachlorophénol, puis sur d'autres phénols polysubstitués, nous constatons une réaction d'échange :



avec formation de *pseudohypochlorites* identiques à ceux obtenus par les réactions précédentes. Comme l'alcool correspondant à l'hypochlorite est régénéré au cours de cette réaction, il faut choisir des hypochlorites conduisant à des alcools suffisamment volatils et chimiquement inertes vis-à-vis des composés formés, pour éviter des réactions secondaires. En pratique, nous avons obtenu de bons résultats avec les hypochlorites de méthyle, d'éthyle et de butyle tertiaire, en opérant en solution dans le tétrachlorure de carbone à température peu élevée.

* * *

Ces trois réactions permettent donc de transformer chaque halogénophénol en un même composé, caractéristique de ce phénol, correspondant, en première approximation, au remplacement de l'atome d'hydrogène phénolique par un atome de chlore. Les dérivés ainsi obtenus, fortement colorés en jaune, sont caractérisés, comme les hypochlorites d'alcoyle, par leurs propriétés oxydantes quantitatives vis-à-vis des solutions aqueuses, acidifiées, d'iodures alcalins :



Quoique possédant des analogies avec les esters hypochloreux connus (voir chap. II), nous devons considérer dès à présent ces produits

⁽¹⁷⁾ B. F. CLARK, *Chem. News*, 1931, **143**, 265.

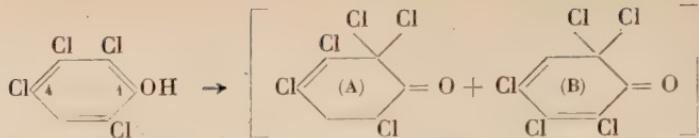
⁽¹⁸⁾ D. GINSBURG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2723.

comme les dérivés chlorés de la cyclohexadiène-1,5 one-3, structure qui a été établie par des méthodes physico-chimiques exposées au chapitre IV.

Lorsque nous avons reconnu cette constitution pour les *pseudo-hypochlorites d'aryle*, nous nous sommes aperçus que plusieurs d'entre eux étaient des mélanges d'isomères qu'il n'est pas toujours possible de séparer à l'état pur. En effet, la plupart de ces produits sont instables et, dans des conditions identiques de stockage, leur pouvoir oxydant diminue plus ou moins rapidement au cours du temps, suivant le nombre et la nature des substituants fixés sur leur cycle ; il s'agit là d'un premier caractère d'instabilité. Nous verrons, en outre (chap. V), que ces composés sont susceptibles, sans que leur pouvoir oxydant ne varie, de s'isomériser, soit spontanément, soit sous l'influence de facteurs divers, en passant d'une structure de cyclohexadiène-1,5 one-3 à celle de cyclohexadiène-1,4 one-3. On conçoit que ce double caractère d'instabilité complique singulièrement l'étude de ces produits (voir chap. II).

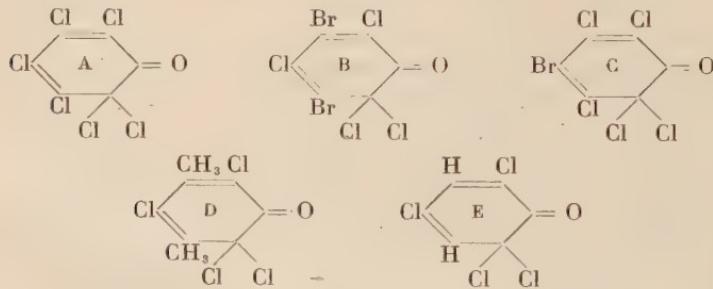
Les observations faites avec les termes que nous avons isolés nous ont permis de déduire quelques règles quant à l'influence de la nature des phénols de départ sur la stabilité des halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 qui en dérivent. Les substituants en position 2 et 6, dans la molécule du phénol de départ, sont les plus importants ; tous les phénols, possédant des atomes de chlore en ces positions, conduisent à des halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 relativement stables et isolables ; ceux par contre qui possèdent des atomes de brome en ces deux positions, comme le pentabromophénol, le tribromo-2,4,6 méta-xylénol ou le tribromo-2,4,6 phénol, conduisent à des *pseudohypochlorites* très instables, s'isomérisant rapidement et spontanément à froid en halogéno-cyclohexadiène-1,4 ones-3. Quoique ces *pseudohypochlorites* de phénols bromés ne soient pas isolables sous leur forme cyclohexadiénique-1,5 pure, leur existence épiphémère a été prouvée par des études spectro-photométriques (19). Les phénols comportant des radicaux électro-positifs ($-\text{CH}_3$ ou OCH_3) en ces positions 2 et 6 conduisent à des produits très instables dont nous n'avons pas poursuivi l'étude. Les substituants situés en positions 3 ou 5 dans la molécule du phénol n'exercent qu'une influence secondaire sur les propriétés du *pseudo-hypochlorite* obtenu. Par contre, la symétrie de la molécule du phénol par rapport à son axe 1,4 est importante, car seuls les phénols présentant cette symétrie peuvent conduire à une chloro-cyclohexadiène-1,5 one-3 unique. Les phénols asymétriques, comme le tétrachloro-2,3,4,6 phénol, conduisent à des mélanges de deux chlorocyclohexadiène-1,5 ones-3 (A) et (B), isomères dont la séparation n'est pas possible :

(19) L. DENIVELLE et R. FORT, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 1132.



D'une manière générale, la stabilité des halogénocyclohexadiène-1,5 ones-3 et leur aptitude à la cristallisation diminuent avec leur poids moléculaire, et aussi à mesure que le nombre des atomes d'hydrogène ou des substituants électro-positifs introduits dans leur cycle augmente. C'est ainsi que les phénols pentasubstitués, à poids moléculaire élevé, conduisent à des *pseudohypochlorites* bien définis, stables et cristallisés; tandis que les phénols tri-substitués, par exemple, conduisent à des produits liquides, moins stables, que l'on ne peut pas purifier. En effet, toutes les chlorocyclohexadiène-1,5 ones-3 étant très sensibles à l'action des solutions aqueuses alcalines, même à 0°, on ne peut les séparer chimiquement de la masse réactionnelle phénolique qui les souille. Les plus stables d'entre elles peuvent distiller sous un vide élevé (inférieur à 0,1 mm); mais les dérivés liquides sont généralement trop instables pour subir ce traitement. Les *pseudohypochlorites* renfermant des groupes méthyle dans leur molécule sont susceptibles de s'isomériser lentement à la température ordinaire, sans l'intervention de facteurs extérieurs (voir chap. V).

En conclusion, parmi les *pseudohypochlorites* que nous avons préparés, nous connaissons au moins cinq termes assez stables pour être isolés sous leur forme cyclohexadiénionique 1,5 pure : ce sont, rangés dans un ordre de stabilité décroissant de (A) à (E) :



Partie expérimentale.

I. — *Action du chlore sur les halogénophénates alcalins en suspension dans des solvants inertes.* — a) PRÉPARATION DES HALOGÉNOPHÉNATES ALCALINS. — Dissoudre 0,1 mol-g (25 à 50 g) de l'halogénophénol dans 30 à 50 cm³ de méthanol; ajouter la quantité stoechiométrique d'une solution méthanolique de soude 2N, puis distiller à sec, sous vide, la

solution obtenue. Le résidu obtenu est pulvérisé dans du toluène sec, soumis à un entraînement azéotropique, puis essoré et finalement séché sous vide pendant quelques heures à 110°.

Avec les phénols polyhalogénés qui, comme le pentachlorophénol, sont fortement acides, les dérivés sodés sont faciles à préparer et possèdent une bonne stabilité. Avec des phénols peu acides comme l' α -chloro- β -napthol, le trichloro-2,4,6 métacrésol ou le trichloro-2,4,6 métaxylénol, les dérivés sodés s'altèrent facilement (*) et leur préparation est délicate.

b) ACTION DU CHLORE SUR LES HALOGÉNOPHÉNATES ALCALINS. —

Dans 100 cm³ d'une solution de chlore dans le tétrachlorure de carbone, contenant environ 10 g de Cl (0,14 mol-g), on introduit lentement, vers 50°, et sous agitation, 0,1 mol-g (de 30 à 50 g) d'halogénophénate finement pulvérisé, tout en maintenant un vif courant de chlore. La solution se colore rapidement en jaune, tandis qu'un gel de chlorure de sodium précipite. La réaction est souvent terminée en moins de 30 minutes ; on filtre le ClNa et concentre sous vide le filtrat jusqu'à élimination de toute trace de solvant ; le résidu jaune obtenu constitue le *pseudo-hypochloryte* brut, que l'on recristallise ensuite dans un solvant convenable, généralement l'éther de pétrole.

II. — Action des solutions aqueuses d'acide hypochloreux sur les halogénophénols. — *a) PRÉPARATION DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE HYPOCHLOREUX.* — Nous avons préparé des solutions contenant de 0,3 à 0,4 mol-g de ClOH par litre, soit par action du chlore sur des suspensions aqueuses de carbonate de calcium (20), soit par acidification de solutions aqueuses d'hypochloryte de calcium de concentration convenable. À ces concentrations, les solutions aqueuses d'acide hypochloreux se conservent plusieurs jours à 0°, à l'abri de la lumière et en présence de CO₂Ca pulvérisé ; elles sont exemptes de chlore libre (19).

b) ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR LES HALOGÉNOPHÉNOLS.

— *Exemple.* — Dans une ampoule à décanter, on introduit 200 cm³ d'une solution refroidie d'acide hypochloreux titrant 0,235 mol-g/litre (0,047 mol-g) et 200 cm³ d'une solution tétrachlorocarbonique d'halogénophénol à 1 mol-g/litre (0,02 mol-g). On secoue énergiquement les

(*) Ces phénates deviennent partiellement insolubles dans l'eau lorsqu'ils sont trop anciens ou s'ils ont été soumis à l'action de la chaleur ; ils peuvent en outre réagir avec le gaz carbonique de l'air.

(20) M. C. TAYLOR, R. B. McMULLIN et C. A. GAMMAL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 395.

deux solutions pendant 2 à 5 minutes, temps variable suivant la nature des phénols, on décante la couche tétrachlorocarbonique qui s'est fortement colorée en jaune, on la séche sur du sulfate de soude, puis on la concentre sous vide de la manière habituelle; on isole ainsi le *pseudo-hypochlorite brut*.

Bilan de la réaction en acide hypochloreux, dans l'exemple ci-dessus.

— Après la réaction (*), la solution aqueuse résiduaire titre encore 0,120 mol-g/litre d'acide hypochloreux, tandis que la couche organique a acquis un pouvoir oxydant de 0,108 équiv-g/litre. Le pouvoir oxydant initial qui était de 0,047 équiv-g, se retrouve dans les produits finaux, puisque : 200 cm³ à 0,120 mol-g/litre font 0,024 équiv-g et 200 cm³ à 0,108 mol-g/litre font 0,021 équiv-g, soit au total 0,045 équiv-g ; ce bilan accuse une légère perte en acide hypochloreux de 0,002 équiv-g, correspondant à la quantité décomposée au cours de la manipulation, car celle-ci s'effectue à une température comprise entre 10° et 15°.

III. — Action des hypochlorites d'alcoyle sur les halogénophénols. —
 a) PRÉPARATION DES HYPOCHLORITES D'ALCOYLE. — Nous avons utilisé, pour cette étude, soit des solutions tétrachlorocarboniques préparées suivant le mode opératoire que nous avons décrit par ailleurs (10), contenant de 0,5 à 1 mol-g d'hypochlorite par litre, soit de l'hypochlorite de butyle tertiaire pur, préparé suivant (21).

b) RÉACTION AVEC LES HALOGÉNOPHÉNOLS. — Dans une solution de 12 g d'hypochlorite de butyle tertiaire (0,11 mol-g) dans 25 cm³ de tétrachlorure de carbone, on ajoute à 20° et sous agitation 0,1 mol-g (25 à 50 g) d'halogénophénol finement pulvérisé. Le phénol est généralement peu soluble à 20° dans le tétrachlorure de carbone, il ne se solubilise qu'au fur et à mesure de sa transformation en *pseudohypochlorite* ; après 1 à 2 heures d'agitation à la température ordinaire (**) tout le phénol a réagi. On élimine par distillation sous vide vers 40° l'excès d'hypochlorite, le tétrachlorure de carbone et l'alcool butylique tertiaire ; il reste le *pseudohypochlorite brut* comme résidu.

On peut encore effectuer la préparation en agitant par exemple 50 cm³ d'une solution tétrachlorocarbonique d'hypochlorite d'éthyle (contenant 0,055 mol-g d'ester) et 0,05 mol-g (12 à 20 g) du phénol pulvérisé, dans un flacon bouché à l'émeri, monté sur un agitateur à secousses. Comme précédemment, la réaction est terminée après 1 à 2 heures d'agitation.

(*) Pour être significatif, ce bilan doit être établi aussitôt après la fin de la réaction, car les solutions aqueuses résiduaires d'acide hypochloreux évoluent rapidement à la température ordinaire.

(**) Pour certains phénols, il est préférable d'opérer à 30° ou même à 40°.

(21) M. M. TEETER et E. W. BELL, *Organic syntheses*, 1952, 32, 20-22.

IV. — Étude descriptive des halogéno-cyclohexadiène 1,5 ones-3. — Ces produits présentent souvent, au moment de leur isolement, un aspect huileux, car ils ont tendance à rester facilement en surfusion ; ils peuvent conserver cet état pendant plusieurs heures ou même plusieurs jours. L'addition d'éther de pétrole provoque souvent une cristallisation rapide des produits bruts et permet la purification par fractionnement dans ce solvant. Les *pseudohypochlorites* sont très solubles dans les solvants organiques usuels ; ils sont moins solubles dans les carbures aliphatiques saturés et dans le méthanol. Les *pseudohypochlorites* liquides, ne pouvant être purifiés, sont analysés immédiatement après leur isolement, car ces produits évoluent rapidement à la température ordinaire.

MÉTHODES D'ANALYSE. — Pour tous les *pseudohypochlorites* on dose le pouvoir oxydant et la teneur totale en halogènes. Le pouvoir oxydant, dosé par iodométrie (voir chap. II), est exprimé, comme pour les chlorures décolorants, en Cl actif p. 100, ce qui correspond au poids de chlore équivalant à la quantité d'iode libérée par 100 g de *pseudo-hypochlorite*. Les dosages d'halogènes totaux sont effectués autant que possible par la méthode de Wurzschnitt (²²) (attaque au peroxyde de sodium dans une bombe en nickel de 10 cm³). Cependant avec certains *pseudohypochlorites*, provoquant des inflammations spontanées au cours du dosage, il est préférable d'utiliser l'ancienne méthode de Baubigny. Lorsque le composé contient à la fois du chlore et du brome, nous effectuons le dosage, à partir des halogénures d'argent, par une méthode indirecte décrite ailleurs (²³).

HEXACHLORO-1,2,4,4,5,6 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3 (C₆OCl₆). — Elle se prépare avec le pentachlorophénol. On l'obtient facilement à l'état pur par cristallisation dans l'éther de pétrole : cristaux jaunes monocliniques fondant à 51°. Ce produit peut distiller vers 110°-112° sous 0,1 mm de Hg, mais l'action prolongée de la chaleur l'isomérise, ce qui exclut ce mode de purification (voir chap. V). Ce composé est le plus stable de la série, il se conserve plusieurs années en flacon bouché liège maintenu à l'abri de la lumière. Ce composé est isomère d'un produit fondant à 107°, décrit dans la littérature chimique sous le nom d'*hexachlorophénol* (¹¹) (²⁴).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 24,0 ; H, 0,4 ; O, 5,60 ; Cl, 70,45 ; « Cl actif », 23,7.
— Calc. : C, 23,9 ; H, n : O, 5,32 ; Cl, 70,75 ; « Cl actif », 23,58.

PENTACHLORO-1,2,4,4,5 BROMO-6 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3 (C₆OCl₅Br). — Se prépare avec le tétrachloro-2,3,5,6 bromo-4 phénol,

(²²) B. WURZSCHMITT, *Chem. Ztg.*, 1950, **74**, 356 et *Mikrochemie*, 1951, **36**-37 (part. 2), 769-780.

(²³) R. FORT, *Chim. Anal.*, 1952, **34**, 143-147.

(²⁴) L. DENIVELLE et R. FORT, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1834-1839.

lui-même obtenu par bromuration du tétrachloro-2,3,5,6 phénol. Ce *pseudohypochlorite*, plus soluble que le précédent dans les solvants, ne cristallise dans l'éther de pétrole qu'après un refroidissement énergique : cristaux jaune foncé, fondant à 46°. Ce produit est peu stable, il dégage du brome par chauffage et s'hydrolyse facilement à l'air.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 50,2 ; Br, 24,2 ; « Cl actif », 20,4. — *Calc.* : Cl, 51,45 ; Br, 23,15 ; « Cl actif », 20,5.

TÉTRACHLORO-2,4,4,6 DIBROMO-1,5 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3 ($C_6OCl_4Br_2$). — Elle se prépare avec le trichloro-2,4,6 dibromo-3,5 phénol ; cette diénone cristallise facilement à l'état pur de l'hexane : ce sont des cristaux jaunes fondant vers 96°-97°. Ce produit est très stable à l'état cristallisé, mais il est très sensible à l'action de la lumière en solution dans des solvants inertes (voir chap. V).

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 35,7 ; Br, 42,1 ; « Cl actif », 18,3. — *Calc.* : Cl, 36,4 ; Br, 41,0 ; « Cl actif », 18,2.

PENTACHLORO-1,2,4,4,5 MÉTHYL-6 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3 ($C_7H_3OCl_5$). — Le *pseudohypochlorite* brut, préparé à partir du tétrachloroparacrésol, renferme toujours une certaine proportion de l'isomère pentachloro-1,2,4,5,6 méthyl-6 cyclohexadiène-1,4 one-3 quelles que soient les précautions prises au cours de sa préparation. Si on tente d'effectuer une séparation au moyen de solvants sélectifs, on augmente la proportion en cet isomère, le point de fusion des cristaux augmente, par exemple, de 48° à 58°, puis à 65°, pour atteindre finalement 99°, point de fusion de l'isomère cyclohexadiénionique 1,4 pur. On ne connaît donc pas le *pseudohypochlorite* pur, mais seulement des cristaux mixtes, à point de fusion variable, plus ou moins riches en cyclohexadiène-1,5 one-3 ; ceux-ci conservent, à l'état cristallisé, la proportion initiale des deux isomères pendant plusieurs années (voir chap. II) : tandis qu'à l'état fondu ou en solution, la composition du mélange évolue. Les analyses de ces cristaux correspondent toujours à la formule brute $C_7H_3OCl_5$; ce sont seulement leurs spectres d'absorption dans l'U. V. qui permettent de déterminer leur composition. L'isomère cyclohexadiénionique 1,4 a été préparé par Zincke (18) par perchloruration de la para-toluidine ; cet auteur lui attribue une structure inexacte.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 63,4 ; « Cl actif », 25,3. — *Calc.* : Cl, 63,23 ; « Cl actif », 25,3.

TÉTRACHLORO-2,4,4,6 DIMÉTHYL-1,5 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3 ($C_8H_6OCl_4$). — Cette diénone se prépare à partir du trichloro-2,4,6 métaxylénol, elle cristallise de l'éther de pétrole en micro-cristaux fondant à 68°. Elle s'isomérise spontanément, à la température ordinaire, même sous la forme cristallisée ; mais cette transformation, très lente à

froid, exige plusieurs mois pour être complète ; elle est considérablement accélérée par l'action de la chaleur. Un isomère de cette diénone, fondant à 107°, est connu depuis 1924 (25).

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 53,8 ; « Cl actif », 27,6. — Calc. : Cl, 54,6 ; « Cl actif », 27,3.

TÉTRACHLORO-2,4,4,6 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3 ($C_6H_2OCl_4$). — Préparée à partir du trichloro-2,4,6 phénol, c'est une huile jaune, brûnant rapidement à l'air, susceptible de distiller vers 105° sous 0,2 mm de Hg. Ce produit ne se conserve pas, son pouvoir oxydant baisse rapidement par vieillissement tandis qu'il se dégage du gaz chlorhydrique. Un isomère stable, cristallisé, incolore, fondant à 122°, est décrit dans la littérature chimique sous le nom de *trichlorophénol-chlore* (12) (26).

Anal. : Tr. p. 100 initialement : Cl, 60,8 ; « Cl actif », 27,6 ; après un mois : Cl, 58,5 ; « Cl actif », 13,2. — Calc. : Cl, 61,2 ; « Cl actif », 30,6.

PENTACHLORO-1,2,4,4,6 ET PENTACHLORO-2,4,4,5,6 CYCLOHEXA-DIÈNE-1,5 ONES-3 (C_6HOCl_5). — Ces deux diénones sont obtenues en mélange à partir du tétrachloro-2,3,4,6 phénol, sous forme d'une huile jaune, nettement plus stable que la précédente, susceptible de distiller vers 110°-112° sous 0,2 mm de Hg : on peut conserver ce mélange pendant près d'un mois, à l'abri de la lumière et à la température ordinaire. L'existence des deux isomères dans le mélange a été établie par spectrophotométrie infra-rouge, aucune séparation n'est possible. L'isomère cyclohexadiénique 1,4 a été décrit récemment (27) ; il fond à 112°.

Anal. : Tr. p. 100 initialement : Cl, 66,3 ; « Cl actif », 25,4 ; après un mois : Cl, 66,2 ; « Cl actif », 24,0. — Calc. : Cl, 66,6 ; « Cl actif », 26,64.

TÉTRACHLORO-2,4,4,6 MÉTHYL-5 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3 ET TÉTRACHLORO-2,4,4,6 MÉTHYL-1 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3 ($C_7H_{10}OCl_4$). — Le mélange de ces deux diénones, obtenu à partir du trichloro-2,4,6 méta-crésol, est une huile jaune, brûnant à l'air, très sensible à l'action de la chaleur et qui ne peut distiller sans décomposition. Ce produit s'isomérise lentement à froid en la tétrachloro-2,4,6,6 méthyl-1, cyclohexadiène-1,4 one-3. F : 88°, isomère qui n'était pas encore connu.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 55,8 ; « Cl actif », 27,2. — Calc. : Cl, 57,72, « Cl actif », 28,86.

(25) K. AUWERS, *Fortschr. d. Chem. Phys.*, 1924, **18**, 39.

(26) T. ZINCKE et C. SCHAUM, *Ber.*, 1894, **27**, 539.

(27) G. AGNINI et L. CASALE, *Chimica e Ind.*, 1951, **33**, 490.

DICHLORO-1,1 DIHYDRO-1,2 NAPHTALÉNONE-2 ($C_{10}H_6OCl_2$). — Nos techniques habituelles appliquées à l' α -chloro- β -naphtol nous ont conduit à un *pseudohypochlorite* liquide, jaune, très instable, brunissant rapidement à l'air. Une étude spectrophotométrique I. R. a montré que ce produit est constitué à plus de 95 p. 100 par de la dichloro-1,1 dihydronaphtalénone-2 (produit cristallin fondant à 54°, décrit dans la littérature⁽²⁸⁾ ⁽²⁹⁾) et obtenu par perchloruration du chloro-1, naphtol-2).

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 33,1 ; « Cl actif », 32,9. — *Calc.* : Cl, 33,3 ; « Cl actif » 33,3.

PENTABROMO-1,2,4,5,6 CHLORO-4 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3 (C_6OClBr_5). — Le produit brut, obtenu à partir du pentabromophénol (*) est une huile jaune foncé qui cristallise difficilement. Cette diénone s'isomérise spontanément à froid en la cyclohexadiène-1,4 one-3 correspondante. Ainsi lorsqu'on triture à froid cette huile dans de l'éther de pétrole, la cristallisation intervient après un certain temps, mais les cristaux obtenus sont déjà un mélange des deux isomères cyclohexadiénioniques 1,4 et 1,5 ; leurs points de fusion sont compris entre 115° et 117°. Mais ces cristaux continuant à évoluer à la température ordinaire, leur point de fusion augmente progressivement pour atteindre 122° après quelques jours, où ils sont constitués par de la cyclohexadiène-1,4 one-3 pure. Tous les essais de purification cherchant à isoler la forme *pseudohypochlorite* pure ne font qu'accélérer cette transformation. Son existence éphémère est prouvée néanmoins par les spectres d'absorption enregistrés sur le produit brut aussitôt après son isolement (**).

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 6,1 ; Br, 77,2 ; « Cl actif », 13,85. — *Calc.* : Cl, 6,78 ; Br, 76,5 ; « Cl actif », 13,56.

(28) K. FRIES et K. SCHIMMELSMCHMIDT, *Liebigs Ann.*, 1930, **484**, 294.

(29) H. BURTON, *J. Chem. Soc.*, 1945, 280.

(*) Les autres bromophénols symétriques, comme les tribromo-2,4,6, phénol, méta-crésol et xylénol, conduisent aussi à des *pseudohypochlorites* ; toutefois, ceux-ci étant moins stables que celui du pentabromophénol, nous ne les décrirons pas ici.

(**) La bande caractéristique de la structure cyclohexadiène-1,5 one-3 est située en U.-V. à 375 m μ ; avec un coefficient d'absorption supérieur à 2 500 pour certains échantillons fraîchement préparés. L'intensité de cette bande diminue rapidement et, après quelques jours, le produit n'absorbe plus dans cette région ; par contre, son absorption dans la région 285 m μ a augmenté considérablement et est passée de 6 000 à 14 000.

CHAPITRE II

Propriétés générales des halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 ou « pseudohypochlorites d'aryle ».

Partie théorique.

Nous venons de voir que les halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 possèdent de nombreux points communs avec les hypochlorites d'alcoyle ; l'étude de leurs propriétés va confirmer cette analogie. Ce sont, en effet, soit des liquides, soit des cristaux à bas point de fusion, caractérisés comme les esters hypochloreux, par une intense coloration jaune. Celles d'entre elles qui peuvent distiller sont, comme les hypochlorites d'alcoyle, plus volatiles que les composés hydroxylés qui leur ont donné naissance.

L'instabilité propre à ces diénones complique beaucoup l'étude de leurs propriétés, par suite de la superposition des réactions et de la multiplicité des produits qui en résultent. C'est pourquoi, nous avons choisi, en raison de sa plus grande stabilité, l'hexachloro-1,2,4,4,5,6 cyclohexadiène-1,5 one-3, dérivée du pentachlorophénol, pour établir les principales propriétés caractéristiques de cette classe de produits. Cette diénone résiste en effet, mieux que toute autre, à l'action modérée de la chaleur et de la lumière ; on évitera toutefois de la porter à une température supérieure à 135° ou de la soumettre à l'action directe de la lumière solaire. Ce composé se conserve pendant plusieurs années, en flacons bouchés, sans subir d'altérations ni du pouvoir oxydant, ni de sa structure.

Des essais systématiques de conservation nous ont montré que la plupart de ces diénones sont sensibles à l'action de l'humidité de l'air, qui se manifeste comme pour les esters hypochloreux, par un abaissement du pouvoir oxydant et la régénération du produit hydroxylé de départ. L'action de l'eau à l'ébullition est plus complexe et conduit souvent aux halogéno-para-quinones correspondantes. Comparativement aux autres *pseudohypochlorites*, l'hexachloro-cyclohexadiène-1,5 one-3 résiste remarquablement à l'hydrolyse, puisque, après 1 heure de contact avec de l'eau bouillante, il reste encore 70 à 80 p. 100 de ce produit inaltéré : la fraction hydrolysée s'est transformée en un mélange de chloranile et de pentachlorophénol.

Les solutions aqueuses d'alcalis caustiques ou carbonatés réagissent

rapidement avec ces diénones, dès la température ordinaire, en minéralisant plusieurs atomes d'halogène. Il ne s'agit pas dans ce cas d'une hydrolyse alcaline, comme pour les hypochlorites d'alcoyle, mais d'une véritable dégradation de la molécule. On ne retrouve pas, dans les solutions alcalines ainsi obtenues, le composé phénolique d'origine, mais des produits complexes, réducteurs, solubles dans l'eau, que nous n'avons pas identifiés. Conduite en milieu alcoolique, comme pour une détermination d'indice de saponification, l'action des alcalis caustiques correspond, pour chaque diénone, à la consommation d'une quantité fixe de NaOH ou de KOH, généralement 4 mol-g par molécule.

La plupart des agents réducteurs ont une action analogue à celle des iodures alcalins en milieu acide, ils conduisent aux phénols d'origine ; il en est ainsi pour la poudre de zinc en milieu acétique, pour le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique, pour l'anhydride sulfureux en milieu alcoolique, etc.

En milieu alcoolique neutre, les iodures alcalins réagissent aussi avec les *pseudohypochlorites* ; la réaction initiale n'est plus une action réductrice de l'iodure, mais une réaction d'échange entre l'atome de métal de l'iodure et l'atome de chlore actif de la diénone :



le chlorure d'iode formé réagit ensuite avec une nouvelle molécule de INa.

Le nitrate d'argent en milieu alcoolique, exerce une action déshalogénante, qui tend à devenir quantitative à chaud avec les diénones entièrement chlorées ; on recueille alors approximativement deux molécules de chlorure d'argent par molécule de diénone mise en œuvre. Avec les diénones comportant des atomes de brome, la réaction est moins complète et le précipité des halogénures d'argent renferme toujours une certaine proportion de bromure.

Les sels neutres, comme les bromure, fluorure et hyposulfite alcalins, réagissent avec l'hexachloro-cyclohexadiène-1,5 one-3 dans certaines conditions, en donnant le même dimère $(\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O})_2$, fondant à 177°, que celui obtenu au cours de sa condensation avec un pentachlorophénate métallique (voir plus loin). La réaction avec le bromure de sodium, par exemple, peut se formuler de la manière suivante :



Tous les *pseudohypochlorites* dégagent du gaz chlorhydrique par chauffage avec de l'acide sulfurique concentré : l'hexachloro-cyclohexadiène-1,5 one-3 (C_6OCl_6) est transformée en un mélange de chloranile ($\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$) et de pentachlorophénol.

L'anhydride sulfureux, le gaz chlorhydrique sec et le chlore anhydre, ne réagissent pas avec l'hexachloro-cyclohexadiène-1,5 one-3 fondue

ou en milieu de solvants non polaires ; par contre, ces mêmes gaz réagissent en milieu acétique ou alcoolique. L'acide bromhydrique, le brome, l'iode, les chlorures d'iode, le chlorure ferrique, le pentachlorure d'antimoine, le chlorure d'aluminium, etc., sont susceptibles de provoquer, après un temps plus ou moins long, une isomérisation complète des *pseudohypochlorites* en halogénocyclohexadiène-1,4 ones-3 ; ce mode d'action particulier sera étudié au chapitre V.

* * *

L'étude du comportement des *pseudohypochlorites* vis-à-vis des composés organiques fut orientée tout d'abord vers la recherche de solvants suffisamment inertes pour permettre leur préparation et leur purification. En l'absence de lumière solaire, l'acide acétique cristallisables, les carbures saturés aliphatiques et cyclaniques, le tétrachlorure de carbone et certains solvants halogénés comme les « fréons » sont parmi les plus inertes que nous ayons rencontrés ; ils permettent, sous certaines conditions, l'étude de la réactivité de ces diénones en solution.

Le mode d'action des halogénocyclohexadiène-1,5 ones-3, vis-à-vis des différentes classes de composés organiques, est semblable à celui des hypochlorites d'acyle, quoique plus modéré ; les réactions exigent souvent un chauffage plus ou moins prolongé. Le poids moléculaire élevé de ces diénones, situé entre 300 et 500, est un obstacle à l'étude de leur action chlorurante ou oxydante, vis-à-vis des composés organiques de faible poids moléculaire. Ces réactions conduisent à une masse importante d'halogénophénol régénéré, à côté de quantités pondéralement très faibles de la substance organique transformée, chlorée ou oxydée ; la séparation et l'identification des produits formés, constitués le plus souvent par des mélanges de dérivés isomères, exigeraient la mise en œuvre de quantités importantes de *pseudohypochlorites* pour l'étude de chaque réaction. Une telle étude nous aurait éloigné du but que nous poursuivions ; c'est pourquoi, nous ne donnerons ici que des indications qualitatives sommaires sur ces réactions.

L'action chlorurante de ces diénones vis-à-vis des carbures aliphatiques saturés est très faible, même à la lumière solaire ; l'action sur le benzène est plus rapide, mais ce sont surtout les homologues du benzène qui sont le plus facilement attaqués ; la chloruration porte dans ce cas sur les chaînes latérales. Avec les carbures non saturés les réactions sont complexes : il y a à la fois dégagement de gaz chlorhydrique et formation de produits chlorés encore insaturés. Les réactions de chloruration par substitution prédominent donc nettement sur les réactions d'addition. Les dérivés chlorés que nous avons obtenus avec des oléfines lourdes en C₈, C₁₀, C₁₁, etc., sont analogues à ceux qui se forment par action des hypochlorites d'acyle⁽³⁰⁾ ; ce sont des produits insaturés instables

⁽³⁰⁾ H. M. TEETER, BACHMANN, E. W. BELL et J. C. COWAN, *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 849.

qui se décomposent sous l'action de la chaleur en dégageant du gaz chlorhydrique. L'éthylène, par contre, ne réagit pas avec l'hexachloro-cyclohexadiène-1,5, one-3, même en présence de trifluorure de bore.

Les éthers comme l'oxyde d'éthyle et l'anisol, les esters comme les acétates de méthyle et d'éthyle, les cétones comme l'acétone et l'acétophénone sont facilement chlorés, tandis que les phénols réagissent beaucoup plus difficilement. Les amines et les composés azotés en général, réagissent vivement avec les halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 en donnant des réactions complexes de chloruration, d'oxydation et de condensation, accompagnées de colorations intenses. Ces réactions sont un obstacle à la caractérisation de la fonction cétone de ces diénones par les réactifs habituels comme l'hydroxylamine, la phénylhydrazine et la semicarbazide, qui sont décomposés avec départ d'azote. Avec les alcools enfin, les réactions sont complexes car il peut y avoir à la fois une action déshydrogénante comme avec l'alcool benzylque qui est transformé en benzaldéhyde et une action chlorurante comme avec les alcools aliphatiques qui conduisent à des mélanges de composition variable suivant le type d'alcool étudié.

Les *pseudohypochlorites* sont susceptibles également de participer à des réactions de condensation avec les halogénophénates alcalins, la benzaldéhyde et le benzène sulfinate de sodium, en formant des produits cristallisés, faciles à purifier qui pourraient aussi bien résulter de l'action de véritables esters hypochloreux sur ces mêmes réactifs. Ces réactions, prêtant à confusion sur la structure réelle de nos produits, ont été étudiées plus complètement que les précédentes.

Nous avons constaté ainsi que toutes les halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 sont susceptibles de réagir avec les halogénophénates alcalins en suspensions tétrachlorocarboniques. Il se forme des chlorures alcalins et des produits organiques nouveaux, de structure variable suivant les termes étudiés. Cette réactivité est spécifique des halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3, car leurs isomères, les halogéno-cyclohexadiène-1,4 ones-3, ne réagissent généralement pas, dans ces conditions, avec les halogénophénates alcalins.

L'hexachloro-cyclohexadiène-1,5 one-3, par exemple, se condense avec le pentachlorophénate de sodium en donnant un dimère $(C_6Cl_5O)_2$. F : 177° :



dont l'étude structurale fera l'objet d'une prochaine publication (*); ce produit nouveau a des propriétés oxydantes prêtant à confusion avec celles que posséderait un véritable peroxyde d'aryle tel que :



encore inconnu (*).

(*) On doit attribuer dès maintenant une structure d'halogéno-cyclohexadiène complexe à ce produit fondant à 177°; c'est la pentachloro 1,2,4,5,6 penta-chlorophenoxy-6 cyclohexadiène 1,4 one-3.

La condensation avec la benzaldéhyde s'effectue à température élevée, supérieure à 160°, incompatible, le plus souvent, avec la fragilité des halogénocyclohexadiène-1,5 ones-3. L'hexachloro-cyclohexadiène-1,5 one-3 se condense facilement avec la benzaldéhyde vers 175°, en donnant du benzoate de pentachlorophényle :



La condensation avec le benzène sulfinate de sodium s'effectue vers 400-500°, en milieu méthanol, avec formation de benzène-sulfonates d'aryle, peu solubles dans ce solvant. L'hexachloro-cyclohexadiène-1,5 one-3 conduit au benzène-sulfonate de pentachlorophényle suivant la réaction :



Partie expérimentale.

Etude de la conservation des halogénocyclohexadiène-1,5 ones-3. — Dans des conditions identiques de stockage, certains *pseudohypochlorites* se conservent mieux que d'autres. Pour évaluer l'aptitude de ces produits à la conservation, nous les avons examinés comparativement au moment de leur isolement et après un temps de séjour variable, entre 15° et 200° à l'abri de la lumière, dans des flacons bouchés avec du liège. Le premier critère utilisé est le dosage du pouvoir oxydant par iodométrie ; nous indiquons ci-dessous quelques *pseudohypochlorites* stables, classés suivant ce critère :

Pseudohypochlorites dérivés du	Pouvoir oxydant initial		Pouvoir oxydant après vieillissement	
	« Cl actif »		après séjour de	Tr. p. 100
	Calc. p. 100	Tr. p. 100		
Pentachlorophénol	23,6	24,1	5 ans	23,4
Tétrachloroparacréisol	25,3	25,3	2 ans	25,0
Tétrachloro-parabromophénol	20,5	20,3	6 mois	19,8
Trichloro-2,4,6 dibromo-3,5 phénol.	18,2	18,3	3 ans	17,9
Trichloro-2,4,6 diméthyle-3,5 phénol.	27,3	27,8	2 ans	25,6
Pentabromophénol	13,5	13,9	3 ans	13,4
Tétrachloro-2,3,4,6 phénol (*) . . .	26,6	25,4	1 mois	24,0

(*) Ce *pseudohypochlorite* liquide ne peut être purifié, il s'altère plus rapidement que les produits cristallisés.

Parmi ces *pseudohypochlorites*, il en est dont la transformation au cours du stockage n'est révélée que par des modifications de leurs spectres d'absorption. Une diminution de l'absorption dans la région U. V. caractéristique entre 360 et 370 m μ constitue un autre critère de l'altération de ces produits.

Parmi les *pseudohypochlorites* stables à ce point de vue, nous relevons :

<i>Pseudohypochlorites</i> dérivés du :	λ_{max} en m μ	Coefficients d'absorption trouvés		
		initialement	après :	
Pentachlorophénol . . .	365-367	4 100	5 ans	3 900
Trichloro-2,4,6 dibromo-3,5 phénol	368-372	4 300	3 ans	4 200
Tétrachloro-2,3,5,6-parabromophénol	365-370	3 500	6 mois	3 300
Tétrachloro-paracrésol (*) . .	360-370	2 800	2 ans	2 600

(*) Ce *pseudohypochlorite* n'étant pas isolable à l'état pur, ces chiffres indiquent seulement la conservation de la proportion de pentachloro-méthylcyclohexadiène-1,5 one-3 dans le mélange.

Au cours du stockage, l'action de l'humidité de l'air ne se révèle souvent qu'après plusieurs mois ; le pouvoir oxydant des diénones a diminué et leurs spectres d'absorption montrent la présence de petites quantités d'halogénophénols. L'action de l'eau est plus rapide lorsque les *pseudohypochlorites* sont dissous dans des solvants inertes (CCl_4 , CS_2 hexane) insuffisamment desséchés, l'hydrolyse est perçue en moins de 1 heure par des modifications dans les spectres d'absorption des solutions obtenues.

Réactivité des halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 utilisé pour leur analyse. — A) ACTION DES IODURES ALCAIINS, DOSAGE DU POUVOIR OXYDANT. — La prise d'essai d'environ 0,3 g (0,001 mol-g) est dissoute dans un volume suffisant (5 à 10 cm³) d'éther exempt de peroxydes ; on ajoute 10 cm³ d'acide acétique pur, puis 10 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100. La solution obtenue doit être homogène, on laisse reposer 10 minutes à l'obscurité, puis on titre l'iode libéré par une solution décinormale de thiosulfate alcalin.

Avec la plupart des *pseudohypochlorites*, le virage est net et reste stable pendant au moins 10 minutes (*), le résultat est exprimé en « Cl actif p. 100 » d'après :

(*) Certains *pseudohypochlorites* liquides réagissent lentement et incomplètement dans ces conditions et la fin de la réaction est difficile à percevoir ; c'est le cas notamment des dérivés de l' α -chloro β -naphtol et du trichloro-2,4,6 phénol.

$$\text{Cl actif p. 100} = \frac{n \text{ cm}^3 \times 35,5 \times 100}{1000 \times P_g}.$$

B) ACTION DU NITRATE D'ARGENT EN MILIEU ALCOOLIQUE, DOSAGE DES HALOGÈNES MOBILES. — La prise d'essai d'environ 0,3 g (0,001 mol-g) est dissoute dans 10 cm³ de benzène anhydre, on ajoute 30 cm³ d'une solution alcoolique de nitrate d'argent à 2 p. 100. Avec la plupart des *pseudohypochlorites*, il se produit à froid une opalescence qui augmente rapidement par chauffage vers 40°-50° et se rassemble finalement en un précipité. On termine la réaction par une ébullition à reflux pendant 30 minutes et la filtration des halogénures d'argent sur un creuset en verre fritté n° 4, taré. On lave ce précipité au benzène chaud, puis à l'alcool, on le séche à 100° puis on pèse les halogénures XAg. Lorsque l'halogéno-cyclohexadiène-1,5 one-3 renferme des atomes de brome, le précipité obtenu contient du BrAg : on dose celui-ci par la méthode indiquée précédemment (23). Avec quelques *pseudohypochlorites*, cette réaction tend vers l'arrachement de deux atomes d'halogène par molécule :

<i>Pseudohypochlorites</i> dérivés du :	Halogènes mobiles	
	Tr. p. 100	Calc. p. 100
Pentachlorophénol	Cl 22,4	23,6 pour 2 Cl
Tétrachloro- <i>p</i> -bromophénol	{ Cl 10,5 Br 13,5	10,3 pour 1 Cl 11,6 pour 0,5 Br
Trichloro-2,4,6 dibromo-3,5 phénol . .	{ Cl 13,0 Br 6,0	13,6 pour 1,5 Cl 5,1 pour 0,25 Br
Tétrachloro-2,3,4,6 phénol	Cl 23,7	26,6 pour 2 Cl
Trichloro-2,4,6 phénol	Cl 27,5	30,6 pour 2 Cl

C) ACTION DESTRUCTIVE DES ALCALIS CAUSTIQUES : DOSAGE DE L'ALCALI CONSOMMÉ EN MILIEU HYDROALCOOLIQUE. — La prise d'essai d'environ 0,3 g (0,001 mol-g) est dissoute dans 10 cm³ de benzène, on ajoute 50 cm³ de liqueur alcoolique décinormale de potasse, puis on porte à l'ébullition à reflux pendant 1 heure. On titre en retour, et à chaud, l'excès d'alcali par une solution décinormale d'acide sulfurique, en présence de phénolphtaléine. Chaque essai est accompagné d'un essai à blanc que l'on déduit du résultat trouvé. La consommation d'alcali étant exprimée en milligrammes de KOH consommés par gramme de diénone, les calculs sont analogues à ceux d'un indice de saponification, nous avons ainsi trouvé pour quelques *pseudohypochlorites* des valeurs constantes :

Pseudohypochlorites dérivés du :

Pentachlorophénol (A)	Tr. : 738-752. — Calc. pour 4KOH : 744
Trichloro-2,4,6 dibromo-3,5 phénol (B)	Tr. : 587-596. — Calc. pour 4KOH : 574
Tétrachloro- <i>p</i> -bromophénol (C)	Tr. : 620-630. — Calc. pour 4KOH : 648

En examinant les solutions résiduaires provenant de l'hexachlorocyclohexadiène-1,5 one-3 (A), nous avons trouvé de 45 à 46 p. 100 de chlore minéralisé, ce qui correspond approximativement à l'arrachement de 4 atomes de chlore par molécule (Calc. : 47,17 p. 100).

Réactions de condensation des halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3.

— A) AVEC L'ALDÉHYDE BENZOIQUE. — En dissolvant à froid 15 g (0,05 mol-g) d'hexachloro-1,2,4,4,5,6 cyclohexadiène-1,5 one-3 dans 6 cm³ d'aldéhyde benzoïque (0,06 mol-g), nous n'avons observé aucune réaction. Après 8 heures de chauffage à 90°, il n'y a toujours pas de réaction et la masse reste liquide. En portant cette solution juste à l'ébullition (179°) puis en la retirant aussitôt du bain chauffage, on déclenche une réaction violente qui se poursuit d'elle-même en dégagéant du gaz chlorhydrique. Au refroidissement, la masse est solidifiée, on la reprend par l'alcool à l'ébullition et sépare 15 g de benzoate de pentachlorophényle, peu soluble dans ce solvant ; le rendement calculé à partir de la diénone pure est de 80 p. 100. L'ester pur fond à 163°, il est identique à celui décrit (³¹). La température élevée à laquelle s'effectue cette réaction est un obstacle à sa généralisation, avec les autres *pseudohypochlorites*.

B) AVEC LE BENZÈNE SULFINATE DE SODIUM. — Nous avons préparé l'acide benzène sulfinique pur (F : 84°) par la réaction de Gattermann (³²) ; puis nous avons préparé son sel de sodium qui cristallise avec 2 mol d'eau en feuillets incolores, stables : C₆H₅SO₂Na 2H₂O (P. M. : 200). A une solution de 4 g (0,02 mol-g) de ce sel dans 20 cm³ de méthanol, on ajoute à froid une quantité équimoléculaire de *pseudohypochlorites* en solution dans le même solvant. La solution se trouble, il y a un léger échauffement et précipitation de chlorure de sodium. On chauffe la masse réactionnelle vers 40°-50° puis on l'abandonne à la cristallisation. Les cristaux obtenus sont lavés à l'eau, séchés, puis recristallisés dans un mélange benzène-alcool. Nous avons obtenu de cette façon les benzène-sulfonates d'aryle correspondant au pentachlorophénol (F : 154°), au trichloro-2,4,6 dibromo-3,5 phénol (F : 155°),

(³¹) H. BILTZ et W. GIESE, *Ber.*, 1904, **37**, 4018 ; E. BARRAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1895 [3], **13**, 342.

(³²) GATTERMANN, *Ber.*, 1899, **32**, 1137.

au tétrachloro-*p*-bromophénol ($F : 165^\circ$), au trichloro-2,4,6 méta-xylénol ($F : 143^\circ$), au tétrachloro-2,3,4,6 phénol ($F : 124^\circ$), etc.

C) AVEC L'HALOGÉNOPHÉNATE ALCALIN DONT ILS DÉRIVENT. — Lorsqu'on verse dans une suspension tétrachloro-carbonique d'un halogénophénate alcalin, une solution équimoléculaire d'un *pseudohypochlorite* dans le même solvant, on observe une élévation de la température et un approfondissement de la coloration. Par chauffage, le phénate disparaît, du chlorure de sodium précipite et un nouveau produit prend naissance ; pour l'isoler, on filtre à chaud le sel insoluble et on concentre le filtrat sous vide jusqu'à début de cristallisation.

Avec l'hexachloro-cyclohexadiène-1,5 one-3, on obtient des cristaux à peine teintés de jaune fondant à 177° , dont les analyses et la mesure du poids moléculaire correspondent à la formule $(C_6OCl_5)_2$. P. M. : 531. Ce produit oxydant possède un atome de chlore actif titrable par iodométrie ; tandis que les réducteurs le transforment en pentachlorophénol.

Avec la tétrachloro-2,4,4,6 dibromo-1,5 cyclohexadiène-1,5 one-3, on obtient un produit analogue fondant vers 190° répondant à la formule $(C_6OCl_3Br_2)_2$. P. M. : 709.

Avec la tétrachloro-2,4,4,6 diméthyl-1,5 cyclohexadiène-1,5 one-3, la condensation se fait à froid, elle est très rapide et le produit $(C_8H_6Cl_3O)_2$ formé, très instable, ne se conserve que quelques heures. Les autres *pseudohypochlorites* réagissent aussi avec les halogénophénates respectifs, mais les produits de condensation formés sont d'autant plus complexes que le nombre des substituants électronégatifs diminue.

Réactions étudiées avec l'hexachloro-1,2,4,4,5,6 cyclohexadiène-1,5 one-3. — A) ACTION DE L'EAU A 100° . — Nous l'avons étudiée sur des prises d'essai de 1 g maintenues au contact de 50 cm³ d'eau à l'ébullition pendant des temps croissants. En dosant ensuite, dans la phase aqueuse, la quantité de chlore minéralisé, nous avons trouvé :

0,007 g ClAg après 10 minutes d'ébullition, soit 0,17 p. 100 de Cl minéralisé ;
0,022 g ClAg après 30 minutes d'ébullition, soit 0,54 p. 100 de Cl minéralisé ;
0,072 g ClAg après 60 minutes d'ébullition, soit 1,8 p. 100 de Cl minéralisé.

La minéralisation d'un atome de chlore par molécule de diénone correspondrait à 11,8 p. 100 de Cl ; notre expérience établit donc, qu'après 1 heure d'ébullition, il n'y a que 15 p. 100 du *pseudohypochlorite* d'hydrolysé. Cette évaluation est confirmée par le dosage du pouvoir oxydant de la fraction non transformée récupérée.

Dans un autre essai, nous avons soumis 20 g de cette diénone à un entraînement à la vapeur d'eau, pendant 1 heure ; après ce temps, nous avons recueilli : 1^o dans le distillat, 3 g d'une substance jaune renfermant 1 g de *pseudohypochlorite* inaltéré à côté de chloranile et de penta-

chlorophénol ; 2° dans le résidu, 14 g de *pseudohypochlorite* non transformé. Ce traitement sévère montre la résistance de cette diénone à l'hydrolyse, puisqu'on en retrouve près de 75 p. 100 inaltérée après cet essai.

B) ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE AQUEUSE. — Mis au contact d'une solution aqueuse et froide de soude à 10 p. 100, cette diénone se dissout lentement, en dégageant de la chaleur ; la solution alcaline n'acquiert aucun pouvoir oxydant, et lorsqu'on l'acidifie, on ne retrouve que de faibles quantités de pentachlorophénol. Lorsque l'attaque alcaline est faite à chaud, on ne retrouve plus de pentachlorophénol, mais un produit réducteur, soluble dans l'eau que nous n'avons pas identifié. La quantité de chlore minéralisé dans la solution se situe pour plusieurs essais entre 46 et 48 p. 100, ce qui correspond approximativement à 4 atomes de chlore par molécule de *pseudohypochlorite* (calc. p. 100 : 47,16).

C) ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ. — En chauffant progressivement 5 g de cette diénone dans 10 cm³ d'acide sulfurique à 66° Bé, on observe tout d'abord une fusion, la diénone formant une huile non miscible ; puis une solubilisation s'effectuant au-dessus de 100°, avec dégagement de gaz chlorhydrique, puis il se dépose un produit solide insoluble. Après 3 heures de chauffage vers 130° on recueille 3 g de chloranile pur (F : 290°) et du pentachlorophénol.

D) ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ANHYDRE. — Un courant de gaz chlorhydrique pur et sec barbote pendant 2 heures dans 15 g de diénone maintenue fondu, vers 95°. Aucun dégagement de chlore n'est observé, l'hexachloro-cyclohexadiène 1,5 one-3 est récupérée inaltérée.

E) ACTION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX ANHYDRE. — Un courant de SO₂ anhydre barbote pendant 2 heures dans 15 g de diénone fondue, maintenue à 95°; comme dans l'expérience précédente, on ne constate aucune réaction.

F) ACTION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE. — On chauffe pendant 2 heures, sous agitation, 15 g de diénone avec 10 g de pentachlorure de phosphore, vers 90°; ce dernier réactif, peu soluble dans la masse liquéfiée, reste en suspension. On n'a observé aucune réaction.

G) ACTION DU SODIUM MÉTALLIQUE FINEMENT DISPERSÉ. — Devant l'inertie de la réaction, effectuée en milieu solvant au cours d'essais préliminaires, nous avons chauffé directement une suspension de 2 g de sodium divisé dans 7,5 g de la diénone fondue, vers 95°-100°. Après 2 heures de contact sous agitation, il ne s'est produit aucune réaction, ce qui est remarquable pour un produit aussi fortement chloré.

H) ACTION DES IODURES ALCALINS EN MILIEU ALCOOLIQUE NEUTRE.

— En faisant réagir à froid le *pseudohypochlorite* avec un excès d'iodure de potassium, en solution dans le méthanol, on observe une précipitation de chlorure de potassium et un dégagement d'iode. Ce dégagement d'iode est quantitatif, comme en milieu acide, puisqu'une prise d'essai de 0,353 g, par exemple, consomme 23,6 cm³ de solution décinormale d'hyposulfite de sodium : ce qui correspond à une teneur en « Cl actif » de 23,68 (calc. p. 100 : 23,58). Le pentachlorophénate de potassium reste en solution dans le méthanol, pour l'isoler, il faut chasser le solvant par évaporation sous vide et extraire l'iode par un solvant organique (CCl_4 ou CS_2).

I) ACTION DES BROMURES ALCALINS EN MILIEU ALCOOLIQUE. — En faisant agir à froid une solution de bromure de sodium à 10 p. 100 dans le méthanol sur la diénone dans le même solvant, on observe un dégagement de broine et précipitation du composé $(\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O})_2$ fondant à 177°, peu soluble dans le milieu. En dosant le brome libéré, on trouve l'équivalent de 0,5 mol·g (1 atome·g) de brome par molécule de diénone engagée.

J) ACTION DE L'HYPOSULFITE DE SODIUM. — En trituant à froid 1 g de ce sel pulvérisé dans une solution de 1 g de diénone dans 5 cm³ de tétrachlorure de carbone, on observe un épaissement de la suspension accompagné d'un léger dégagement de chaleur. En filtrant l'insoluble après 15 minutes de contact, on recueille du chlorure de sodium, du pentachlorophénate de sodium et du dimère $(\text{C}_6\text{OCl}_5)_2$ fondant à 177°.

K) ACTION DU FLUORURE NEUTRE DE POTASSIUM. — En agitant rapidement une suspension de 7,5 g de diénone fondu dans 20 g d'une solution aqueuse à 50 p. 100 de fluorure neutre de potassium, maintenue vers 100°, on constate une lente solidification du produit organique accompagnée d'une décoloration. Après 3 heures de chauffage on recueille à côté de diverses impuretés, 3 g du produit $(\text{C}_6\text{OCl}_5)_2$ fondant à 177°.

L) ACTION SUR L'ALCOOL ÉTHYLIQUE. — On dissout 1 g de diénone dans 10 cm³ d'éthanol absolu, la solution primitivement colorée en jaune se décolore en quelques jours avec dégagement de gaz chlorhydrique et disparition du pouvoir oxydant. On a identifié, entre autres, de l'acétaldéhyde par sa 2,4-dinitrophénylhydrazone (F : 168°).

M) ACTION SUR L'ALCOOL BENZYLIQUE. — On chauffe pendant 1 heure, à 100°, 6 g de diénone avec 2 g d'alcool benzylique ; il y a dégagement de gaz chlorhydrique. La masse réactionnelle est reprise par de la soude diluée, puis extraite à l'éther ; la solution éthérée est lavée à l'eau, puis traitée par du bisulfite de sodium, on isole une combi-

naison bisulfitique. Par hydrolyse de cette combinaison, on recueille 1,5 g d'aldéhyde benzoïque, tandis que la solution aqueuse alcaline régénère, par acidification, 5 g de pentachlorophénol.

CHAPITRE III

Étude des halogéno-cyclohexadiène-1,4 ones-3 ou « chlorures de quinones ».

Partie théorique.

Nous avons préparé, par chloruration prolongée de certains phénols, les isomères décrits dans la littérature chimique (¹⁴) correspondant aux *pseudohypochlorites* que nous avons isolés ; nous les avons désignés par le terme générique de *chlorures de quinones*.

Ces isomères se distinguent essentiellement de nos produits par leurs propriétés physiques ; ils sont incolores, leurs points de fusion sont plus élevés et ils sont moins solubles qu'eux dans les solvants organiques usuels ; mais leurs propriétés chimiques, par contre, sont qualitativement les mêmes. La différence de réactivité existant entre les deux séries d'isomères ne se manifeste que dans la vitesse des réactions ; les *chlorures de quinones* sont les moins réactifs. Alors que nous connaissons plusieurs *pseudohypochlorites* instables à la température ordinaire, on ne connaît pratiquement pas de *chlorures de quinones* présentant cette particularité ; ils sont généralement tous très stables.

Alors que les *pseudohypochlorites* s'hydrolysent facilement à froid par action de l'humidité de l'air, les *chlorures de quinones* ne s'hydrolysent pas ; la lumière n'a pas non plus d'action sur eux, de même que la chaleur : ils peuvent être chauffés au moins jusqu'à 150° sans se décomposer.

Les *chlorures de quinones* sont oxydants, ils réagissent quantitativement avec les solutions acidifiées d'iodures alcalins, à la manière des *pseudohypochlorites*, en libérant 2 atomes d'iode par molécule. Cette réaction, comme celles des autres agents réducteurs : zinc en milieu chlorhydrique ou acétique, chlorure stanneux en milieu chlorhydrique ou anhydride sulfureux en milieu alcoolique à chaud, transforme les *chlorures de quinones* en halogénophénols correspondants. A l'inverse des *pseudohypochlorites*, les *chlorures de quinones* ne réagissent que très lentement à froid avec les solutions aqueuses d'alcali caustique ; mais lorsque ces réactions sont conduites en milieu alcoolique, comme pour les déterminations d'indices de saponification, on observe comme dans

le cas des *pseudohypochlorites* la consommation d'une quantité déterminée de soude ou de potasse, approximativement 4 mol-g par molécule mise en œuvre. L'action du nitrate d'argent en milieu alcoolique est lente et incomplète avec les *chlorures de quinones* fortement halogénés comme ceux dérivant du pentachlorophénol, du trichloro-dibromophénol ou du tétrachloroparacrésol ; elle devient, par contre, quasi quantitative avec les dérivés moins chlorés comme ceux du trichloro-2-4-6 métaxylénol ou du trichloro-2-4-6 phénol avec lesquels on recueille approximativement 2 mol de chlorure d'argent par molécule de *chlorure de quinone* mise en œuvre.

La plupart des *chlorures de quinones* dégagent du gaz chlorhydrique lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique concentré. Comme les *pseudohypochlorites*, les *chlorures de quinones* exercent une action chlorurante et oxydante vis-à-vis des différentes classes de composés organiques : mais leur action est nettement plus lente. C'est pourquoi on peut, par exemple, cristalliser certains *chlorures de quinones* dans les alcools, sans observer de décomposition notable ; il faut une ébullition prolongée dans l'éthanol pour observer la formation d'acide chlorhydrique et d'*halogénophénol*. Les *chlorures de quinones* réagissent également avec le benzène sulfinate de soude pour donner des benzènes sulfonates d'aryle et avec l'aldéhyde benzoïque pour donner le benzoate d'aryle, mais les rendements sont faibles et les réactions exigent un chauffage prolongé. Contrairement aux *pseudohypochlorites*, la plupart des *chlorures de quinones* ne réagissent pas avec les halogénophénates alcalins en suspension dans le tétrachlorure de carbone, même après plusieurs heures d'ébullition. On peut utiliser cette différence de réactivité pour séparer le *chlorure de quinone* dans un mélange brut des deux isomères.

Il règne dans la littérature chimique une grande confusion sur la structure réelle des *chlorures de quinones* : nous montrerons au prochain chapitre que ce sont tous des dérivés polychlorés de la cyclohexadiène-1,4 one-3. C'est donc par erreur si des structures différentes ont été attribuées parfois à ces composés⁽²⁾ ⁽³⁾ ⁽¹³⁾.

Les *chlorures de quinones* obtenus jusqu'ici par chloruration prolongée des phénols peuvent encore être préparés de façon originale par isomérisation des *pseudohypochlorites* (voir chap. V) ; cette méthode permet d'atteindre des composés nouveaux, inaccessibles par la voie de la chloruration directe des phénols comme la tétrachloro-2-4-6-6 dibromo-1,5 cyclohexadiène-1,4 one-3 ou *chlorure de trichloro-2-4-6 dibromo-3,5 phénol*.

Partie expérimentale.

HEXACHLORO-1,2,4,5,6,6 CYCLOHEXADIÈNE-1,4 ONE-3 (C_6OCl_6). — Nous avons préparé ce composé par chloruration du pentachlorophénol en solution tétrachlorocarbonique en présence de chlorure d'alumi-

nium (24). A l'inverse du pentachlorophénol, ce composé est peu soluble dans le méthanol à froid, ce qui permet sa séparation. Il cristallise soit de l'hexane, soit du tétrachlorure de carbone, en prismes quadratiques incolores fondant vers 106°-107°. Dans sa réaction avec la soude en milieu alcoolique, il consomme environ 4 mol de NaOH par molécule. Dans sa réaction avec le nitrate d'argent en milieu alcoolique, il y a arrachement d'un seul atome de chlore par molécule ; c'est ce que nous appelons le « Cl mobile p. 100 » dans l'analyse. Après 8 heures de chauffage à reflux, avec une quantité équimoléculaire de pentachlorophénate de sodium en suspension dans le tétrachlorure de carbone, nous n'avons observé aucune réaction. Il est difficile de perchlorer ce composé (33).

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 70,7 ; « Cl actif », 24,05 ; « Cl mobile », 12,02. — *Calc.* : Cl, 70,75 ; « Cl actif », 23,58 ; « Cl mobile », 11,8 (pour 1 at. Cl).

TÉTRACHLORO-2,4,6,6 DIMÉTHYL-1,5 CYCLOHEXADIÈNE-1,4 ONE-3 ($C_8H_6OCl_4$). — Nous avons préparé ce produit par chloruration d'une solution de 15 g de trichloro-2,4,6 métaxylénol dans 200 cm³ d'acide acétique cristallisable maintenue vers 40°. Lorsque la réaction est terminée, on distille sous vide l'acide acétique et reprend le résidu par du méthanol qui précipite des cristaux incolores fondant vers 103° ; par fractionnement dans l'éther de pétrole, on obtient le produit pur (F : 107°-108°) identique à celui décrit par Auwers (4) (25). Avec les alcalis caustiques, en milieu alcoolique, il y a consommation de 4 mol de soude, tandis que par action du nitrate d'argent, on observe l'arrachement de 2 atomes de chlore par molécule. Par action avec le benzène sulfinate de sodium, on obtient une faible quantité de benzène sulfonate de trichloro-métaxylényle (F : 143°), tandis qu'avec la benzaldéhyde on obtient vers 160° de petites quantités de benzoate de trichloro-métaxylényle (F : 152°) et du chlorure de benzoyle. On n'observe aucune réaction avec le trichloro-métaxylénate de sodium en suspension tétrachlorocarbonique.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 54,7 ; « Cl actif », 28,1 ; « Cl mobile », 27,6. — *Calc.* : Cl, 54,6 ; « Cl actif », 27,3 ; « Cl mobile », 27,3.

PENTACHLORO-1,2,4,5,6 MÉTHYL-6 CYCLOHEXADIÈNE-1,4 ONE-3 ($C_7H_3OCl_5$). — Nous avons préparé ce composé par chloruration entre 30° et 40° d'une solution acétique à 10 p. 100 de tétrachloro-paracrésol ; le produit brut obtenu après élimination du solvant est recristallisé

(33) Depuis la soutenance de cette thèse, nous avons approfondi l'étude de ce produit, désigné couramment dans la littérature chimique sous le nom d'*hexachlorophénol* (24) ; nous avons montré que contrairement à son isomère cyclohexadiénique-1,5 il est difficile à chlorer, voir nos publications dans *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 459-464 et 1959, p. 392-400.

dans un mélange de benzène-hexane d'où l'on obtient des microcristaux incolores fondant à 95°. Ce composé est identique à celui décrit par Zincke (18), mais la structure indiquée par cet auteur est erronée. Cette diénone ne réagit pas avec le tétrachloro-paracrésolate de sodium en suspension dans le tétrachlorure de carbone et le nitrate d'argent en milieu alcoolique arrache péniblement de 0,4 à 0,6 atome de Cl par molécule de diénone.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 63,1 ; « Cl actif », 25,4. — *Calc.* : Cl, 63,23 ; « Cl actif », 25,3.

TÉTRACHLORO-2,4,6,6 DIBROMO-1,5 CYCLOHEXADIÈNE-1,4 ONE-3 ($C_6OCl_4Br_2$). — Ce composé n'a encore jamais été décrit, nous l'avons préparé par isomérisation du *pseudohypochlorite* correspondant, en chauffant sa solution tétrachlorocarbonique, en présence de chlorure de fer (voir chap. V). Le produit brut obtenu est recristallisé de l'hexane du pétrole, on obtient des cristaux légèrement teintés fondant vers 95° possédant tous les caractères des halogéno-cyclohexadiène-1,4 ones-3. Ce composé réagit très difficilement avec le nitrate d'argent en milieu alcoolique, il y a arrachement de 0,4 à 0,5 atome de chlore par molécule et un peu de brome (moins de 0,1 at/mol). Par action sur les alcalis caustiques, en milieu alcoolique, il y a consommation d'un peu plus de 4 mol de soude par molécule.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 36,1 ; Br, 42,3 ; « Cl actif », 18,3. — *Calc.* : Cl, 36,4 ; Br, 41,0 ; « Cl actif », 18,2.

PENTACHLORO-1,2,4,6,6 CYCLOHEXADIÈNE-1,4 ONE-3 (C_6HOCl_5). — Nous avons préparé cette substance en chlorant vers 30° une solution acétique à 10 p. 100 de tétrachloro-2,3,4,6 phénol, en présence d'iode, mais en prenant soin d'éviter la formation du composé perchloré C_6Cl_7OH dit *heptachlorophénol* (26) (31). Le produit brut recristallisé du tétrachlorure de carbone conduit à des microcristaux incolores fondant à 111°, identiques à ceux obtenus par Agnini et Casale (27).

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 66,5 ; « Cl actif », 26,9. — *Calc.* : Cl, 66,6 ; « Cl actif », 26,64.

TÉTRACHLORO-2,4,6,6 MÉTHYL-5 CYCLOHEXADIÈNE-1,4 ONE-3 ($C_7H_4OCl_4$). — Ce composé n'a encore jamais été décrit, nous l'avons préparé soit par isomérisation du mélange des *pseudohypochlorites*, soit par action d'une solution aqueuse d'hypochlorite de calcium sur une solution acétique de trichloro-2,4,6 métacrésol ; dans ce dernier cas on recueille l'huile brune qui décante et l'abandonne à la cristallisation pendant un mois. Le produit brut cristallisé dans l'acide acétique à 60 p. 100 donne des microcristaux incolores fondant à 88°. Par action

du nitrate d'argent en milieu alcoolique, on observe l'arrachement de 2 atomes de chlore par molécule.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 57,6, « Cl actif », 29,1. — Calc. : Cl, 57,7 ; « Cl actif », 28,86.

TÉTRACHLORO-2,4,6,6 CYCLOHEXADIÈNE-1,4 ONE-3 ($C_6H_2OCl_4$). — On a décrit, dans la littérature chimique (12), (26), (34), (35), plusieurs modes de préparation de ce composé. Cependant, il nous a été difficile de retrouver ce produit en suivant les indications des auteurs. Avec la technique de Benedikt (12), nous avons obtenu une pâte rouge, oxydante, titrant 15,5 p. 100 de « Cl actif » (calc. p. 100 : pour $C_6H_2OCl_4$, 30,6), complètement soluble dans le méthanol ou l'acide acétique et ne cristallisant d'aucune façon. En utilisant la technique de Zincke et Schaum (26) nous avons obtenu une huile rouge ne cristallisant dans aucun solvant.

En abandonnant pendant plusieurs mois, à la température ambiante, les produits bruts résultant des opérations précédentes, nous avons constaté qu'ils étaient devenus nettement moins solubles dans le méthanol ou l'acide acétique. Nous avons pu séparer après ce temps, des microcristaux incolores, cristallisables dans un mélange tétrachlorure de carbone-hexane et fondant à 117°. Une étude systématique nous a permis de préparer ce produit plus rapidement, en chlorant une solution acétique à 10 p. 100 de trichloro-2,4,6 phénol en présence d'iode comme catalyseur, le produit brut cristallise par refroidissement de la masse réactionnelle acétique.

Les échantillons que nous avons ainsi préparés de manières différentes sont identiques au *trichlorophénol-chlore* décrit dans la littérature.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 60,8 ; « Cl actif », 30,5 ; « Cl mobile », 30,2. — Calc. : Cl, 61,2 ; « Cl actif », 30,6 ; « Cl mobile », 30,6.

Ce produit est soluble à froid dans le tétrachlorure de carbone, le benzène, le chloroforme, mais il est moins soluble dans le méthanol, l'acide acétique ou l'éther de pétrole, ce qui permet sa cristallisation. L'action de la soude caustique en milieu alcoolique est moins nette qu'avec les autres composés, des colorations brunes gênent le virage ; on peut le suivre par potentiométrie et la consommation de soude trouvée est voisine de 4 mol par molécule. Le nitrate d'argent en milieu alcoolique arrache 2 atomes de chlore par molécule. Contrairement aux autres *chlorures de quinones*, cette tétrachloro-cyclohexadiénone n'est pas totalement inerte vis-à-vis du trichloro-2,4,6 phénate de sodium en suspension dans le tétrachlorure de carbone. Par chauffage prolongé il se forme des polymères ($C_6H_2OCl_2$)_x et ($C_6H_2OCl_3$)_x analogues à ceux

(34) G. KING et H. McCOMBIE, *J. Chem. Soc.*, 1913, 225.

(35) R. L. DATTA et H. K. MITTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, 41, 2030.

décris par Hunter et ses élèves (36), cette réaction est toutefois très lente, car après plusieurs heures d'ébullition on retrouve 70 p. 100 de la tétrachloro-cyclohexadiénone n'ayant pas réagi.

CHAPITRE IV

Étude structurale des diénones isomères : les « pseudohypochlorites d'aryle » et les « chlorures de quinones ».

Partie théorique.

Aucune des réactions chimiques étudiées précédemment ne permet de préciser la structure propre à chaque série d'isomères. Lorsque nous avons isolé pour la première fois le *pseudohypochlorite* dérivé du pentachlorophénol (*), nous avons pensé, en l'absence d'études physico-chimiques plus approfondies, qu'il avait une structure d'ester hypochloreux : $C_6Cl_5 - OCl$.

C'est pourquoi, lorsque quelques années plus tard (*), des auteurs russes (5) (37) ont attribué la constitution d'hypochlorite de pentachlorophényle à un composé C_6OCl_6 , préparé par eux, de même point de fusion que le nôtre, nous avons pensé trouver dans leurs résultats la preuve physique attendue de l'existence de tels esters (*).

(36) W. H. HUNTER et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 131-159 et 1926, **48**, 1615.

(*) Nous avons isolé le dérivé C_6OCl_5 fondant à 51° au cours de l'année 1948, et nous avons étudié ses principales propriétés en 1949 et 1950. Nous avons eu connaissance du premier mémoire soviétique (5) en 1952 (lors de la parution des tables annuelles des *Chemical Abstracts* pour 1951). Ce mémoire établissait, par l'étude du spectre Raman, qu'un composé C_6OCl_6 , fondant à 51°, ressemblant au nôtre, est l'hypochlorite de pentachlorophényle ; mais il ne précisait toutefois ni le mode de préparation, ni les principales propriétés du produit. Un deuxième mémoire soviétique (37) est venu confirmer cette structure par l'étude du moment polaire. A la lecture de ces deux mémoires, il nous a paru probable que le composé mentionné par les auteurs russes était identique à celui que nous avions isolé en 1948. C'est en poursuivant nos travaux sur les produits du même type que nous avons été amené à établir, dès 1953, la véritable constitution de cette famille de composés. Par la suite, les auteurs russes ont abandonné pour leur produit C_6OCl_6 la structure d'hypochlorite de pentachlorophényle (38) (39) sans établir toutefois sa véritable constitution.

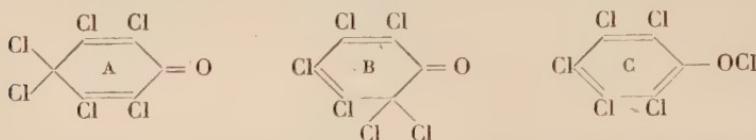
(37) A. H. SHIDLOVSKAYA, M. I. GOSTEV et I. K. SYRKINE, *Dokl. Akad. Nauk U.R.S.S.*, 1952, **87**, 101.

(38) P. P. SHORIGIN et M. I. GOSTEV, *Zh. fiz. Khim. U.R.S.S.*, 1954, **28**, 762.

(39) E. A. SHILOV et A. A. JASNIKOV, *Zh. fiz. Khim. U.R.S.S.*, 1954, **28**, 1680.

Nous avions donc admis provisoirement la structure (C) d'hypochlorite d'aryle non seulement pour le dérivé du pentachlorophénol, mais aussi pour tous les composés du même type résultant des réactions exposées au chapitre premier et la structure para-quinonique (A) pour les isomères du type *chlorures de quinones* décrits au chapitre précédent.

Il existe toutefois une troisième éventualité, c'est le cas de dérivés chlorés de la cyclohexadiène-1,5 one-3 tels que (B). Nous allons discuter le mérite de chacune des trois structures pour ces deux familles d'isomères :



La structure (A) attribuée parfois dès l'origine aux dérivés perchlorés du type *chlorure de quinone* décrits dans la littérature chimique (14), ne repose sur aucune expérience indiscutable. En prenant l'exemple de l'*hexachlorophénol* (C_6OCl_6 , F : 106°), composé le mieux étudié de cette série, on constate que sa structure cyclohexadiène-1,4 one-3 est admise à la suite d'expériences faites par Barral en 1895 (11). Cet auteur ayant obtenu des produits identiques par action du pentachlorure de phosphore sur l'*hexachlorophénol* et sur le *chloranile*, a conclu que ces deux produits devaient avoir une structure analogue, donc paraquinonique.

Or, en appliquant cette réaction aux deux tétrachloroquinones isomères, ortho- et para-, nous avons obtenu des produits de composition identique (*), ce qui montre la faiblesse d'une telle démonstration. C'est pourquoi il nous a paru indispensable de recourir aux méthodes physico-chimiques, pour établir avec certitude la structure des deux isomères C_6OCl_6 .

Nous avons fait procéder tout d'abord à des mesures de la susceptibilité magnétique moléculaire. Si l'un des isomères possède la structure (C) d'hypochlorite de pentachlorophényle, on doit trouver une valeur de χ voisine de celle calculée d'après la systématique de P. Pascal (40) pour un tel ester, soit : $-162,6 \cdot 10^{-6}$. Or, les résultats expérimentaux conduisent pour les deux isomères à une valeur voisine de $-144,8 \cdot 10^{-6}$; ce qui correspondrait selon la même systématique de P. Pascal (40) à une structure cyclohexadiénionique. Il résulte de ces

(*) Cette étude fera l'objet d'une publication séparée ; l'action de PCl_5 s'effectuant dans des conditions sévères : chauffage à 140° pendant 8 à 10 heures, des modifications profondes peuvent intervenir dans la structure des produits formés initialement, de sorte que les produits finaux obtenus sont les mêmes.

(40) P. PASCAL, A. PACAULT et J. HOARAU, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 1078.

expériences qu'aucun des deux isomères ne peut être l'hypochlorite de pentachlorophényle, premier résultat en contradiction avec celui des auteurs russes⁽⁵⁾ (³⁷).

Nous nous sommes aperçus ensuite que d'autres méthodes concordent également à faire rejeter la structure benzénique d'esters hypochloreux ; les spectres d'absorption dans l'infra-rouge notamment ont révélé la présence chez les deux isomères d'un groupement cétonique.

Comme c'est précisément l'absence de vibration cétonique dans le spectre Raman du composé C_6OCl_6 (F : 51°) qui a incité les auteurs russes à lui conférer la structure d'ester hypochloreux, nous avons repris l'étude Raman de ces composés. C'est ainsi qu'en utilisant la raie 5 875 Å de l'hélium, suivant la technique du professeur Stammreich⁽⁴¹⁾ (⁴²), la vibration cétonique est apparue sans contestation possible à 1 718 cm⁻¹ dans le spectre du soi-disant hypochlorite de pentachlorophényle.

Les deux isomères C_6OCl_6 sont donc des hexachloro-cyclohexadiénones et comme leurs spectres sont différents, leur constitution doit être distincte. Il n'y a théoriquement que deux structures cyclohexadiéniques possibles (A) et (B), caractérisées par un groupement cétonique et un système de doubles liaisons disposé différemment. Le spectre d'absorption, infra-rouge de l'*hexachlorophénol* comporte une bande C=O à 5,90 μ et une bande C=C à 6,33 μ, tandis que celui du *pseudo-hypochlorite* possède une bande C=O à 5,82 μ et deux bandes C=C, l'une à 6,30 μ et l'autre à 6,52 μ, ce qui tend à confirmer la structure (A) pour l'*hexachlorophénol* et la structure (B) pour le *pseudohypochlorite*. L'argumentation utilisée repose essentiellement sur le fait que les atomes de chlore situés en α du groupe C = O augmentent la fréquence de cette vibration⁽⁴³⁾.

En comparant les maxima d'absorption, dans l'ultra-violet, des deux isomères C_6OCl_6 à ceux des quinones tétrachlorées les plus proches : tétrachloro-p-quinone $\lambda_{\max} = 294$ mμ (ϵ : 22 500), *hexachlorophénol* $\lambda_{\max} = 265$ mμ (ϵ : 15 900), tétrachloro-o-quinone $\lambda_{\max} = 445$ mμ (ϵ : 2 500), *pseudohypochlorite* $\lambda_{\max} = 365$ mμ (ϵ : 4 000), on constate une nette analogie entre l'*hexachlorophénol* et le *chloranile* qui possèdent tous deux des coefficients d'absorption élevés, correspondant à des systèmes complètement transoides. Le *pseudohypochlorite* et la tétrachloro-o-quinone possèdent une bande d'absorption d'intensité moyenne, respectivement dans le violet et dans le bleu, qui leur confère leur couleur jaune ou rouge ; le faible coefficient d'absorption de cette bande

⁽⁴¹⁾ H. STAMMREICH, *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 79 et *Experientia*, 1950, **6**, 224.

⁽⁴²⁾ H. STAMMREICH, R. FORNERIS, R. FORT et L. DENIVELLE, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **239**, 1516.

⁽⁴³⁾ L. J. BELLAMY, *The infra-red spectra of complex molecules*, Londres, 1954.

indique, chez ces deux produits, une structure au moins partiellement cisoïde. D'autre part, on notera un effet hypsochrome important (de l'ordre de 4 à 5 000 cm^{-1}) lorsqu'on passe de la structure quinonique vraie à la structure cyclohexadiénique voisine, par remplacement de

l'un des groupes $\text{C} = \text{O}$ par un groupe $\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$.

Enfin, nous avons pu établir par voie chimique la structure (B) d'hexachloro-cyclohexadiène-1,5 one-3 pour l'isomère jaune fondant à 51°. En effet, quoique la synthèse diénique soit difficile à réaliser avec des hexadiènes polychlorés (44), nous avons réussi, en chauffant ce produit avec de l'anhydride maléique, à isoler un composé d'addition caractéristique des diènes conjugués selon la réaction de Diels-Alder.

Nous avons ainsi établi, sur des bases indiscutables, la structure des deux isomères C_6OCl_6 , sans qu'il soit nécessaire de recourir ni aux spectres de rayons X, ni à l'emploi du chlore marqué, comme le proposaient les auteurs russes (38) (39).

La méthode de démonstration que nous avons utilisée dans le cas d'isométrie particulier aux dérivés C_6OCl_6 pourrait être étendue à tous les composés perchlorés du même type : pratiquement l'examen des spectres d'absorption dans l'ultra-violet suffit. Nous avons ainsi trouvé que tous les dérivés perchlorés incolores, du type *chlorure de quinone*, absorbent dans la région comprise entre 250 et 270 μ avec des coefficients d'absorption élevés (de 14 à 16 000) ; cette absorption est caractéristique de la structure cyclohexadiénionique 1,4 ; tandis que les dérivés du type *pseudohypochlorite* absorbent entre 350 et 375 μ avec des coefficients peu élevés compris entre 3 000 et 4 000 ; cette absorption est caractéristique de la structure de cyclohexadiène-1,5 one-3. On trouve dans la littérature chimique quelques indications sur l'absorption en ultra-violet de cyclohexadiénones diversement substituées, mais pas sur des cyclohexadiénones halogénées. Les cyclohexadiène-1,5 ones-3 décrites absorbent entre 290 et 320 μ , avec des coefficients compris entre 3 000 et 5 000, tandis que les cyclohexadiène-1,4 ones-3 n'absorbent qu'au-dessous de 240 μ avec des coefficients d'absorption compris entre 15 000 et 16 000 (45) (46). Si l'on tient compte de l'effet bathochrome intense exercé par les atomes d'halogène, on trouve dans ces données une justification nouvelle des structures que nous attribuons à ces produits perchlorés.

Les spectres d'absorption dans l'infra-rouge sont plus difficiles à interpréter ; on constate que la fréquence de vibration $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ est toujours

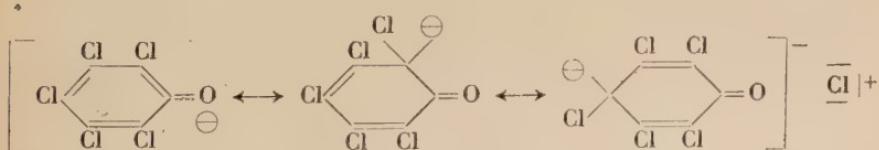
(44) D. D. COFFMAN et W. H. CAROTHERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2043.

(45) F. WESSELY et F. SINWEL, *Monatsh.*, 1950, **81**, 811 et 1053.

(46) A. F. BICKEL et E. C. COOMANN, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3211.

plus élevée de 15 à 20 cm⁻¹, chez les halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 que chez leurs isomères cyclohexadiénone 1,4. Ce phénomène est probablement dû à la présence d'atomes de chlore non vinyliques en α du groupement C = O. Les spectres d'absorption dans l'infra-rouge ont permis surtout d'élucider des problèmes particuliers de structures, comme l'identification des *pseudohypochlorites* issus de phénols ne comportant pas d'axe de symétrie 1,4 ; c'est par exemple le cas des deux pentachloro-cyclohexadiénone-1,5 ones-3 dérivées du tétrachloro-2,3,4,6 phénol, que les spectres d'absorption dans l'ultra-violet ne permettaient pas de distinguer. On trouve dans le spectre infra-rouge de ce mélange de *pseudohypochlorites* une vibration C = O à 5,80 μ et 4 bandes (6,18, 6,31 6,42 et 6,52 μ) dans la région caractéristique des doubles liaisons ; établissant ainsi la présence de deux systèmes distincts de doubles liaisons conjuguées, donc l'existence de deux cyclohexadiène-1,5 ones-3 isomères. Une observation analogue a été faite avec les *pseudohypochlorites* dérivés du trichloro-2,4,6 métacrésol. C'est également la technique infra-rouge qui nous a permis d'identifier le *pseudohypochlorite* issu de l' α -chloro- β -naphtol avec le dichloro-1,1 céto-2 dihydro-1,2 naphtalène préparé par Fries et Schimmelschmidt (28) par une méthode différente.

La connaissance des structures respectives des isomères du type *pseudohypochlorite* et du type *chlorure de quinone* permet de mieux comprendre certaines de leurs réactions qui prêtent à confusion avec celles que présenteraient de véritables esters hypochloreux aromatiques. En effet, ces trois types distincts de composés chimiques possèdent en commun un atome de chlore actif, qui leur confère les caractères des composés dits à *halogène positif* (47) (48) (49). Dans certaines conditions opératoires, ces trois types de molécules peuvent subir une scission hétérolytique (50) (51) conduisant au même ion halogénophénoxyde, présentant plusieurs états mésomères en résonance :



(47) N. V. SIDGWICK, *The chemical elements and their compounds*, Oxford, 1950, 1190 et 1239.

(48) P. FRÉSÉNIUS, *Angew. Chem.*, 1952, **64**, 470.

(49) T. KINKINDAI, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 799.

(50) W. A. WATERS, *The chemistry of free radicals*, Oxford, 1948 ; *Physical aspect of organic chemistry*, Londres, 1950.

(51) A. ROBERTSON et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1947, 492.

Les réactions qui, comme la condensation avec le benzène sulfinate de sodium, ou l'oxydation des iodures alcalins, sont communes à ces trois classes de composés, sont précisément celles qui appartiennent en propre soit à l'ion halogénophénoxyde, soit à l'atome de chlore dit *positif*.

Partie expérimentale.

Étude structurale des deux isomères C_6OCl_6 . Dérivés du pentachlorophénol. — A) SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE MOLÉCULAIRE. — Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de chimie générale de la Sorbonne (*) avec une balance du type de celle de Weiss-Foex et Forrer avec une précision de 0,5 p. 100. Les deux échantillons soumis à l'examen sont recristallisés dans la ligroïne jusqu'à constance des résultats. On trouve pour l'*hexachlorophénol* (F : 106°) : 144,5 et 145,2 (au facteur — 10⁻⁶ près) et pour le *pseudohypochlorite* (F : 51°) : 144,7 et 144,7.

B) SPECTROSCOPIE RAMAN. — Après divers essais infructueux utilisant les raies 4 358,3 Å puis 5 460,7 Å du mercure, comme lumière excitatrice, nous avons eu recours à la technique du professeur Stammreich (**) utilisant la raie 5 875,6 Å provenant d'un tube à décharges dans l'hélium à basse pression, fonctionnant sous 2 000 V. Les produits ont été examinés en solutions concentrées (20 à 30 p. 100), soit dans le benzène, soit dans le tétrachlorure de carbone. Cette lumière excitatrice ne provoquant aucune décomposition photochimique du *pseudohypochlorite*, nous avons pu percevoir sa vibration cétonique propre à 1 718 cm⁻¹. Les fréquences trouvées sont pour :

Le *pseudohypochlorite* (F : 51°) : 234 (3), 327 (1), 378 (4), 467 (2), 527 (2), 670 (1), 1 145 (1), 1 181 (5), 1 239 (2), 1 525 (10), 1 581 (1), 1 718 (4) cm⁻¹.

L'*hexachlorophénol* (F : 106°) : 198 (1), 239 (4), 320 (3), 384 (6), 480 (3), 538 (3), 669 (2), 734 (2), 786 (3), 1 045 (2), 1 594 (2), 1 610 (10), 1 693 (7) cm⁻¹.

C) SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRA-ROUGE. — Les produits ont été examinés dans la région de 2 à 15 μ au Laboratoire de Physique de l'Institut français du Pétrole (****) avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer

(*) Nous remercions vivement M. J. Hoarau d'avoir bien voulu se charger de ces mesures délicates.

(**) Nous exprimons ici toute notre reconnaissance à M. le Professeur H. Stammreich, département de Physique de l'Université de São Paulo (Brésil), pour l'étude Raman qu'il a bien voulu effectuer sur nos produits, suivant sa technique (*1) (*2).

(****) Nous remercions M. J. Favre, Chef du Département de Recherches physiques, pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée en ce qui concerne les déterminations spectrophotométriques infra-rouges.

modèle 21 à double faisceau muni d'un optique en sel gemme. Les produits sont examinés en solutions tétrachlorocarbonique et sulfocarbonique à des concentrations voisines de 80 g/litre dans une cellule de sel gemme de 100 μ d'épaisseur. En comparant le spectre du pentachlorophénol à ceux de ses deux dérivés perchlorés C_6OCl_6 , on constate la disparition de la bande — OH à 2,83 μ et l'apparition d'une bande C = O à 5,90 μ pour l'*hexachlorophénol* et à 5,82 μ pour le *pseudohypochlorite*.

D) SPECTROPHOTOMÉTRIE ULTRA-VIOLETTE. — Nous avons examiné l'absorption de l'*hexachlorophénol*, du *pseudohypochlorite* et de la tétrachloro-ortho-quinone, en solution dans le cyclohexane; tandis que le chloranile, peu soluble dans ce solvant, a été examiné en solution mixte, obtenue par dilution d'une solution chloroformique à 1 g par litre de chloranile, avec du cyclohexane. Les spectres d'absorption de ces quatre produits dans la région 220 à 400 μ sont rassemblés sur la figure ci-dessous.

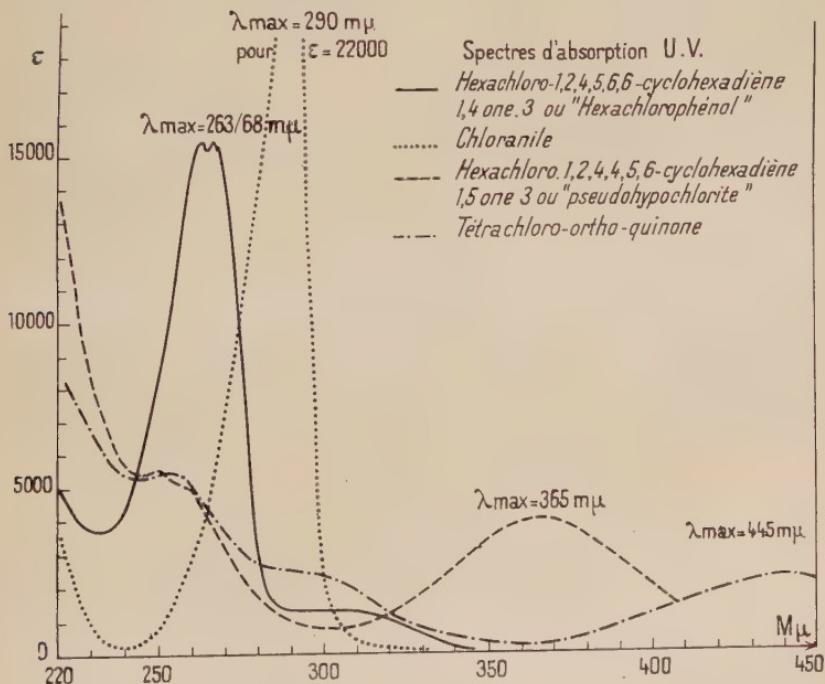


Fig. 1.

E) RÉACTION AVEC L'ANHYDRIDE MALÉIQUE. — On chauffe à 80° pendant 3 heures, 5 g de *pseudohypochlorite* (F : 51°) avec 15 g d'anhydride maléique. La masse fondue est homogène au début de la réaction,

mais un précipité apparaît peu à peu au cours du chauffage tandis qu'il se dégage un peu d'acide chlorhydrique dû à une réaction parasite de chloruration. La masse est broyée puis extraite à l'éther de pétrole, l'insoluble est ensuite lavé à l'eau, puis avec une solution aqueuse et froide de carbonate de soude à 10 p. 100 ; il reste finalement insoluble le produit d'addition, que l'on purifie par fractionnement d'un mélange benzène-ligroïne. Ce produit, de formule $C_{10}H_2O_4Cl_6$, se présente en micro-cristaux incolores fondant à 219°-220°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 30,4 ; H, 0,85 ; O, 16,6 ; Cl, 53,4. — Calc. : C, 30,1, H, 0,5 ; O, 16,1 ; Cl, 53,4.

Il est facilement soluble dans les solutions aqueuses d'alcalis caustiques, mais insoluble dans les solutions froides d'alcalis carbonatés. En solution alcoolique, il décolore instantanément le permanganate de potasse. Son spectre d'absorption infra-rouge comporte une bande à 5,32 μ , une large bande entre 5,50 et 5,80 μ présentant 2 maxima à 5,60 et 5,67 μ , et une bande à 6,34 μ due probablement à la double liaison substituée ; ce spectre est à comparer avec celui de H. Conroy (52).

Étude structurale des dérivés perchlorés du type « pseudohypochlorites » et du type « chlorures de quinones ». — A) SPECTROPHOTOMÉTRIE ULTRA-VIOLETTE. — En comparant les spectres d'absorption des deux groupes de cyclohexadiénones isomères, en solution dans le cyclohexane, on observe les maxima caractéristiques suivants :

Cyclohexadiénones dérivées du	Position des maxima d'absorption			
	Pseudohypochlorite		Chlorure de quinone	
	λ_{max} en μ	E	λ_{max} en μ	E
Bromo-4 tétrachloro-2,3,5,6 phénol . . .	365-370	3 500	268-270	14 200
Trichloro-2,4,6 dibromo-3,5 phénol . . .	368-372	4 300	274-275	14 600
Tétrachloro-2,3,5,6 méthyl-4 phénol . . .	360-370 <i>vers</i> (4 000)		258-260	15 000
Trichloro-2,4,6 diméthyl-3,5 phénol . . .	355-358	3 500	252-254	16 000
Trichloro-2,4,6 phénol	345-348	2 000	250-252	14 200
Tétrachloro-2,3,4,6 phénol	355-360	3 500	257-260	14 500

En essayant de calculer l'effet bathochrome des atomes d'halogènes sur la bande d'absorption principale des *chlorures de quinones* nous avons trouvé : 10 μ par atome Cl vinylique, 6 μ par atome Cl non vinylique, 14 μ par atome Br vinylique et 9 μ par atome Br non

(52) H. CONROY et R. A. FIRESTONE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2530.

vinylique. En admettant pour le squelette de base un λ_{max} aux environs de 213 à 215 μ (diénones), on retrouve par le calcul les divers maxima observés pour ces produits. L'effet batochrome que nous avons ainsi évalué est du même ordre de grandeur que celui admis par divers auteurs pour des cétones cycliques insaturées halogénées (53) (54) (55); il est approximativement le même pour les isomères du type *pseudohypochlorite*.

B) SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRA-ROUGE. — Tous les composés que nous avons préparés ont été examinés en solution sulfocarbonique et tétrachlorocarbonique, avec l'installation indiquée précédemment. L'interprétation complète de ces spectres fera l'objet d'un mémoire séparé, nous préciserons seulement ici la position des bandes C = O pour les divers isomères :

Halogéno-cyclohexadiénones dérivées	Type ortho- <i>pseudohypochlorite</i>	Type para- chlorure de quinone
Pentachlorophénol	5,83 μ	5,91 μ
Tétrachloro-para-crésol	5,82	5,89
Trichloro-2,4,6 dibromo-3,5 phénol . .	5,80	5,87
Tétrachloro-2,3,4,6 bromo-4 phénol . .	5,80	5,86
Tétrachloro-2,3,4,6 phénol	5,80	5,87
Trichloro-2,4,6 diméthyl-3,5 phénol . .	5,83	5,90
Trichloro-2,4,6 phénol	5,80	5,84
Quinones tétrachlorées isomères . . .	5,84-5,92	5,90

Ces valeurs correspondent à des solutions sulfocarboniques, en solution tétrachlorocarbonique, on observe un léger déplacement des bandes vers les courtes longueurs d'onde (de 0,03 à 0,05 μ).

CHAPITRE V

Étude de l'isomérisation des chloro-cyclohexadiène-1,5 ones-3 en chloro-cyclohexadiène-1,4 ones-3.

Partie théorique.

Le phénomène d'isomérisation des *pseudohypochlorites* nous est apparu tout d'abord fortuitement par un changement de l'aspect et des propriétés physiques de la tétrachloro-2,4,4,6 diméthyl-1,5 cyclo-

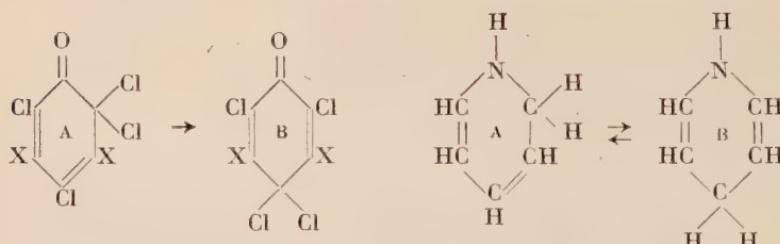
(53) McBEE, D. K. SMITH et H. E. UNGNADE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 559.

(54) R. B. WOODWARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1123 et 1942, **64**, 72.

(55) A. E. GILLAM et E. F. WEST, *J. Chem. Soc.*, 1942, 486.

hexadiène-1,5 one-3 au cours du vieillissement. Le produit fraîchement préparé possède une couleur jaune intense et fond à 69° ; quelques jours plus tard, la couleur s'est altérée, le point de fusion est devenu plus élevé et la solubilité dans la ligroïne a diminué. Un fractionnement du produit vieilli, dans ce solvant, a permis de séparer des cristaux incolores, fondant à 106°-107° identiques à la tétrachloro-2,4,6,6 diméthyl-1,5 cyclohexadiène-1,4 one-3 décrite au chapitre III et par Auwers (25). Ce phénomène s'étant produit pour d'autres *pseudohypochlorites*, on pouvait entrevoir la possibilité d'isomériser les halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 en halogéno-cyclohexadiène-1,4 ones-3.

Cette transformation d'un système ortho-quinonique (*) en un système para-quinonique (*) est particulièrement intéressante puisque, à notre connaissance, elle n'a pas encore été signalée dans les composés carbocycliques. Une isomérisation comparable, mais du type tautométrie a été signalée récemment (56) pour des dérivés substitués de la dihydropyridine. Les deux cas d'isomérisation sont donc comparables :



puisque les dérivés du type (A) possédant un système de doubles liaisons conjuguées sont, dans les deux cas, moins stables que leurs isomères du type (B). Avec les halogéno-cyclohexadiénones toutefois, la transformation semble ne pas être réversible : car nous n'avons jamais réussi à repasser de la forme *chlorure de quinone* à la forme *pseudohypochlorite*.

L'étude systématique de la conservation des *pseudohypochlorites* (chap. II) a montré que ce phénomène d'isomérisation est général, mais plus ou moins facile à se produire suivant la nature des substituants fixés sur le cycle hexadiénique. Pour certains *pseudohypochlorites*, cette transformation est spontanée et semble se produire en l'absence de toute intervention extérieure ; c'est le cas notamment pour ceux qui renferment des groupes méthyle ou des atomes de brome. Dans

(*) Les halogéno-cyclohexadiénones n'ont pas, à proprement parler, des structures entièrement quinoniques, mais des structures très voisines, que l'on pourrait appeler « quinonoïdes ».

(56) J. J. PANOUSE, Bull. Soc. Chim., 1953, D. 52.

d'autres cas, l'isomérisation se produit uniquement sous l'influence de certains facteurs comme l'action de la lumière, de la chaleur, de solvants polaires ou de catalyseurs (HCl, chlorures métalliques, etc.). Lorsque l'isomérisation est spontanée, mais assez lente à la température ordinaire, l'intervention de ces facteurs accélère considérablement la vitesse de la transformation ; c'est le cas notamment de la tétrachloro-2,4,4,6 diméthyl-1,5 cyclohexadiène-1,5 one-3 qui ne s'isomérise complètement, à 20°, qu'après deux ou trois mois, alors que quelques minutes suffisent vers 70°. Inversement, lorsque l'isomérisation apparaît comme spontanée, il est possible qu'elle soit due, en fait, à l'action de facteurs non encore déterminés ; comme c'est peut-être le cas des traces de brome dans l'isomérisation spontanée et rapide des *pseudohypochlorites* issus des phénols bromés. D'une manière générale, l'isomérisation des *pseudohypochlorites* se produit plus facilement à l'état fondu ou dissous qu'à l'état cristallisé, plus facilement à chaud qu'à froid et plus facilement en milieu de solvants polaires que non polaires. Du fait que l'influence de certains facteurs comme la lumière, les traces d'eau ou d'acide chlorhydrique, peut s'exercer à l'insu de l'opérateur à un moment quelconque de l'existence des *pseudohypochlorites* (préparation, isolement ou purification), on conçoit que l'obtention d'halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 pures soit délicate. En fait, on trouve souvent dans les *pseudohypochlorites* bruts, de petites quantités de l'isomère cyclohexadiénique 1,4 qui s'éliminent ensuite au cours de la purification.

Les méthodes spectrophotométriques constituent une technique de choix pour l'étude de ce phénomène qu'elles permettent de percevoir avant même qu'il ne soit devenu apparent par des modifications dans l'aspect des produits ; ces méthodes permettent également d'évaluer la proportion de chacun des isomères dans les mélanges. A noter, toutefois que des précautions doivent être prises, lors de la mise en solution précédent l'examen spectrophotométrique des produits ; nous avons observé, en effet, des isomérisations au cours de cette manipulation qui faussent l'interprétation de cette mesure.

Parmi les halogéno-cyclohexadiène-1,5 ones-3 les plus résistantes à l'isomérisation, on notera les dérivés fortement chlorés comme l'hexachloro-1,2,4,4,5,6 ; la pentachloro-1,2,4,4,5 bromo-6 ; la tétrachloro-2,4,4,6 dibromo-1,5 ; les pentachloro-1,2,4,4,6 et pentachloro-2,4,4,5,6 cyclohexadiène-1,5 ones-3. On peut provoquer artificiellement l'isomérisation de ces produits, en les chauffant avec des catalyseurs convenables ; ce qui constitue, ainsi que nous l'avons dit au chapitre III, une technique nouvelle de préparation des halogéno-cyclohexadiène-1,4 ones-3.

Nous avons évalué l'activité respective des divers agents d'isomérisation avec l'hexachloro-1,2,4,4,5,6 cyclohexadiène-1,5 one-3 ; les plus actifs sont les chlorures métalliques : FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 , qui agissent

rapidement à la concentration de 1 à 5 p. 100 entre 70° et 100° ; l'iode et les chlorures d'iode sont nettement moins actifs ; enfin les solvants polaires comme le méthanol ou l'acétate de méthyle agissent à froid en l'absence de ces catalyseurs, mais leur action est beaucoup plus lente.

Partie expérimentale.

Technique générale d'isomérisation des « pseudohypochlorites d'aryle ».

— On ajoute 1 à 5 p. 100 du catalyseur considéré (AlCl_3 , FeCl_3 ou SbCl_5 anhydres) dans la solution tétrachlorocarbonique du *pseudohypochlorite* (concentration de 10 à 20 p. 100) maintenue à l'ébullition ; on poursuit l'ébullition pendant 30 minutes environ puis on filtre à chaud. Souvent l'isomère du type *chlorure de quinone*, moins soluble que le *pseudohypochlorite*, cristallise par refroidissement ; sinon, on concentre le filtrat et reprend le résidu par un solvant convenable, généralement le méthanol. Les *chlorures de quinones* préparés de cette façon renferment des traces de sels métalliques qu'il faut enlever par lavages à l'acide chlorhydrique.

ISOMÉRISATION DE L'HEXACHLORO-1,2,4,4,5,6 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3. — Nous avons vu qu'à l'état cristallisé, ce *pseudohypochlorite* conserve indéfiniment sa structure cyclohexadiénique 1,5. A l'état fondu, entre 60° et 100°, son isomérisation sous l'action de la chaleur est très lente ; vers 120°, il faut 1 heure de chauffage pour isomériser environ 10 p. 100 du *pseudohypochlorite* ; mais à 150°, 1 heure de chauffage suffit pour isomériser plus de 90 p. 100 du produit. La lumière à froid peut isomériser ce *pseudohypochlorite*, mais il faut avoir recours à une source intense de lumière ultra-violette. Les solvants polaires tels que le méthanol ou l'acétate de méthyle, en l'absence de lumière, isomérisent lentement à froid ce *pseudohypochlorite* en *hexachlorophénol*, on assiste d'abord à une dissolution totale du *pseudohypochlorite*, suivie d'une précipitation lente de l'*hexachlorophénol* moins soluble.

ISOMÉRISATION DE LA TÉTRACHLORO-2,4,4,6 DIBROMO-1,5 CYCLOHEXA-DIÈNE-1,5 ONE-3. — En examinant les spectres d'absorption ultra-violets de ce *pseudohypochlorite* en solution dans le cyclohexane pur, nous avons constaté certaines anomalies dans l'évaluation des coefficients d'absorption.

Les résultats incohérents des trois derniers essais s'expliquent par l'action exercée par la lumière, à l'insu de l'opérateur, pendant la préparation des solutions destinées à l'examen spectrophotométrique. Il est donc indispensable, pour ce produit, d'effectuer la mise en solution dans une chambre noire et d'éviter toute action ultérieure de la lumière.

<i>Coefficients d'absorption observés.</i>	A λ_{max} 270-272 m μ	A λ_{max} 370-375 m μ
<i>Pour le pseudohypochlorite pur</i> (les solutions sont préparées à l'abri de la lumière, en chambre noire) :		
1) Echantillon B préparé depuis 2 jours	5 560	4 300
2) Echantillon A préparé depuis 20 mois	5 550	4 300
3) Solution de l'essai précédent, conservée dans le cyclohexane pendant 25 jours	5 660	4 360
<i>Pour le chlorure de quinone isomère pur.</i>	15 900	0
<i>Pour divers échantillons de pseudohypochlorite examinés en solutions préparées sans précautions ; présence probable de lumière :</i>		
1) Avec l'échantillon B.	6 200	3 900
2) Avec l'échantillon A.	6 850	2 380
3) Avec un échantillon C préparé directement en solution dans le cyclohexane	7 210	2 950

ISOMÉRISATION DE LA PENTACHLORO-1,2,4,4,5 MÉTHYL-6 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3. — Nous avons vu (chap. premier) que ce produit est déjà, au moment de son isolement, un mélange avec son isomère cyclohexadiénionique 1,4. Comme le précédent, ce *pseudohypochlorite* s'isomérise à froid en solution cyclohexanique, sous la seule action de la lumière du jour diffuse et son examen spectrophotométrique en solution exige les mêmes précautions.

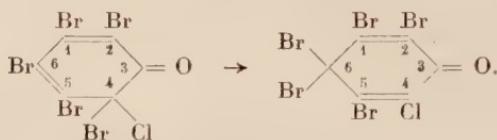
ISOMÉRISATION DE LA TÉTRACHLORO-2,4,4,6 DIMÉTHYLE-1,5 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3. — Déjà à la température ordinaire, ce produit s'isomérise spontanément par vieillissement, mais la transformation complète demande quelques mois. Cette isomérisation est plus rapide lorsque le produit est en solution dans un solvant et encore plus rapide lorsque la solution est portée vers 60°-70° ; à cette température l'isomérisation est totale en quelques minutes sans aucun catalyseur.

ISOMÉRISATION DU MÉLANGE DE PENTACHLORO-1,2,4,4,6 ET PENTA-CHLORO-2,4,4,5,6 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONES-3. — Ces deux isomères cyclohexadiénioniques 1,5 s'isomérisent en la même pentachloro-cyclohexadiène-1,4 one-3 ; mais cette transformation nécessite pour s'effectuer avec de bons rendements l'intervention de catalyseurs. Par vieillissement ces diénones se transforment chimiquement en plusieurs composés parmi lesquels on trouve du *chlorure de quinone*.

ISOMÉRISATION DU MÉLANGE DES DEUX TÉTRACHLORO-MÉTHYL-CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONES-3. — Ces *pseudohypochlorites* s'isomérisent à la température ordinaire par simple vieillissement, mais cette transformation est plus rapide en solution concentrée dans un solvant polaire comme l'acide acétique.

ISOMÉRISATION DE LA TÉTRACHLORO-2,4,4,6 CYCLOHEXADIÈNE-1,5 ONE-3. — Nous avons vu que par vieillissement ou par action de la chaleur l'isomérisation de ce *pseudohypochlorite* est certaine ; mais il se forme dans ces conditions beaucoup de produits secondaires et la séparation est difficile. Il est plus commode pour isomériser ce produit d'utiliser un catalyseur tel que l'iode ou le chlorure ferrique.

ISOMÉRISATION DE LA PENTABROMO-1,2,4,5,6 CHLORO-4 CYCLOHEXA-DIÈNE-1,5 ONE-3. — Comme toutes les cyclohexadiène-1,5 ones-3 comportant des atomes de Br en position 2 et 4, ce *pseudohypochlorite* est instable et s'isomérisé spontanément à la température ordinaire, même à l'état cristallisé ; ce phénomène est inévitable. Il convient de préciser toutefois que ces dérivés subissent un mode d'isomérisation qui leur est particulier, car c'est l'atome de brome situé en position 4 et non l'atome de chlore qui migre vers la position 6. Le produit qui résulte de cette isomérisation est donc uniquement la pentabromo-1,2,5,6,6 chloro-4 cyclohexadiène-1,4 one-3 ($F : 122^\circ$) ; ce fait établi par spectro-photométrie infra-rouge est confirmé par la nature de l'halogénophénol régénéré après réduction : le tétrabromo-2,3,4,5 chloro-6 phénol⁽⁵⁷⁾ :



CONCLUSION

Il ressort de notre travail que les hypothèses relatives à la formation d'esters hypochloreux à partir de phénols ne sont pas justifiées et aucun des dérivés décrits jusqu'à ce jour comme hypochlorite d'aryle ne possède effectivement cette structure.

Cette étude nous a conduit aux dérivés halogénés de la chloro-4 cyclohexadiène-1,5 one-3 qui n'étaient pas connus. Après avoir préparé une dizaine de ces produits, nous avons examiné leurs propriétés les plus caractéristiques, dont certaines prêtent à confusion avec celles que pourraient présenter de véritables esters hypochloreux. Ce sont uniquement des méthodes physico-chimiques qui nous ont permis d'établir la constitution de ces composés nouveaux : l'atome de chlore actif est fixé, chez tous ces composés, sur l'atome de carbone situé en α du groupement cétonique.

⁽⁵⁷⁾ L. DENIVELLE et R. FORT, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 2423-2425.

L'étude systématique de la conservation de ces diénones nous a montré qu'elles sont susceptibles de subir, par vieillissement, deux sortes de transformation : 1^o une diminution plus ou moins rapide du pouvoir oxydant ; 2^o une isomérisation spontanée, sans variation du pouvoir oxydant. Cette dernière transformation nous a conduit à des composés parmi lesquels certains sont connus depuis longtemps sous le nom de *chlorures de quinones* ; leur constitution n'avait encore jamais été déterminée jusqu'ici.

Après avoir préparé un certain nombre de ces produits, nous avons établi qu'il s'agit de dérivés halogénés de la chloro-6 cyclohexadiène-1,4 one-3, chez lesquels l'atome de chlore actif est situé en position γ par rapport au groupement cétonique. C'est donc là un cas de passage de composés de structure ortho-quinonique à des composés para-quinoniques. Nous avons constaté par la suite que ce phénomène d'isomérisation, qui est spontané dans certains cas, peut être provoqué artificiellement par l'emploi judicieux de facteurs tels que : lumière, chaleur, solvants polaires, catalyseurs (FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 , iodé). Ceci constitue une méthode de préparation des halogéno-cyclohexadiène-1,4 ones-3 inaccessibles par la voie de la perchloruration du phénol.

Les propriétés chimiques de ces deux groupes de diénones isomères sont qualitativement les mêmes et semblables à celles que pourraient avoir de véritables esters hypochloreux. Ce fait tient à ce que ces trois types distincts de composés chimiques ont dans leur molécule un atome de chlore dit *positif* et sont susceptibles, dans de nombreuses réactions chimiques, de conduire au même ion halogénophénoxyle présentant plusieurs états mésomères. Les réactions communes à ces trois classes de composés sont précisément celles soit de l'ion phénoxyle, soit de l'atome de « chlore positif ». Elles expliquent ainsi les confusions qui ont pu laisser croire, pendant un temps, à l'existence d'esters phénoliques de l'acide hypochloreux.

(Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Tinctoriale du Conservatoire National des Arts et Métiers, sous la direction de M. le professeur L. Denivelle.)

ORIENTATIONS DES CONDENSATIONS ORGANOMAGNÉSIENNES DES ESTERS. NOUVELLE MÉTHODE DE SYNTHÈSE DE β -HYDROXYESTERS (*)

Par YVETTE MARONI-BARNAUD.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre premier. — Action des composés organomagnésiens sur les esters : généralités.

Conception classique de la réaction.

Réactions « normale » et « anomalies ».

Conception moderne de la réaction.

I. — Réactions primaires.

- A) Fixation sur le groupe carbonyle.
- B) Ionisation.

II. — Réactions secondaires.

- A) Cas de la fixation sélective du réactif magnésien sur le groupement carbonyle :

Fixation, réduction, « énolisation-ionisation ». Condensations β -hydroxycarbonylique et de Claisen.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 16 juin 1956 devant la Commission d'examen.

- B) Cas de l'ionisation sélective par le réactif magnésien :
Formation de β -cetoester.
- C) Cas le plus général ; fixation et ionisation simultanées :
Formation de β -hydroxyester.

III. — Orientation des condensations en fonction de l'ester et du réactif de Grignard.

- 1^o Fixation sélective (tableaux I à III).
- 2^o Ionisation sélective (tableau IV).
- 3^o Fixation et ionisation simultanées.

Chapitre II. — Condensations des esters par les halogénures organomagnésiens α -ramifiés.

I. — *Cas général : esters aliphatiques en chaîne linéaire.*

II. — *Cas particuliers : influence des radicaux R et R' de l'ester.*

- A) Influence de la structure du radical acidyle de l'ester (tableaux V et VI).
- B) Influence de la structure du radical alcroxyle de l'ester (tableau VII).

Conclusions.

DEUXIÈME PARTIE

Condensations de l'acétate de tertiobutyle sur les aldéhydes et les cétones par le chlorure d'isopropylmagnésium.

Chapitre premier. — Aperçu bibliographique (tableau VIII).

Chapitre II. — Mise au point de la méthode de condensation.

- I. — Essais préliminaires.
- II. — Description du mode opératoire adopté.
- III. — Analyse des produits condensés : détection et dosage des impuretés.
 - A) Analyse par voie spectrophotométrique.
 - B) Analyse par voie chimique.

Chapitre III. — Condensations de l'acétate de tertiobutyle avec les aldéhydes et les cétones saturés aliphatiques. Obtention des β -hydroxyesters purs (tableau IX).

Chapitre IV. — Propriétés physiques et chimiques des β -hydroxyesters aliphatiques de tertiobutyle.

- I. — État physique et stabilité.
- II. — Critères de pureté.
- III. — Propriétés chimiques.
- IV. — Interprétation du comportement chimique des β -hydroxyesters de tertiobutyle : mécanisme d'hydrolyse.

Chapitre V. — Condensations de l'acétate de tertiobutyle avec des cétones aromatiques et cyclaniques.

Chapitre VI. — Discussion du mécanisme réactionnel.

I. — Mécanisme ionique.

- A) Énolisation de l'acétate de tertiobutyle par le chlorure d'isopropylmagnésium.
- B) Condensation de l'ester ionisé sur un carbonyle cétonique.
- C) Stabilisation de l'hydroxyester.

II. — Mécanisme par complexes.

- A) Énolisation de l'ester.
- B) Condensation de l'énone chloromagnésien sur une molécule cétonique.

III. — Conclusions.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

INTRODUCTION

Dans le cadre de son étude d'ensemble sur les condensations organomagnésiennes des composés carbonylés, M. le Professeur J.-E. Dubois m'a proposé d'examiner l'action des halogénures d'alcoylmagnésium α -ramifiés sur les esters.

Le problème était *a priori* assez complexe, la fixation du réactif de Grignard sur le groupe carbonyle de l'ester faisant apparaître dans le milieu une cétone intermédiaire. Les condensations ultérieures de cette dernière et de l'ester en excès peuvent donner lieu à diverses réactions, déjà signalées dans la littérature, mais parfois controversées.

Nous avons essayé d'en préciser l'orientation, en choisissant comme agent condensant les chlorures d'isopropyl- et de tertiobutylmagné-

sium (*) et en faisant varier systématiquement la structure de l'ester. Nous avons constaté, dans certains cas, un phénomène qui n'avait encore jamais été décelé : la *formation d'un β-hydroxyester* par fixation de l'anion énolate de l'ester sur le groupe carbonyle de la cétone intermédiaire.

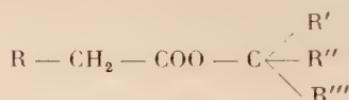
La mise en évidence de cette réaction β-hydroxycarbonylique a eu un double avantage :

— elle nous a permis d'interpréter plus clairement le mécanisme général des condensations organomagnésiennes des esters ;

— elle nous a amenée à élargir le domaine de recherches primitive-ment choisi.

Il nous a, en effet, paru intéressant de dégager les facteurs structuraux et les conditions expérimentales qui permettent de rendre prépondérante la formation du β-hydroxyester.

Nous résumerons, dans la *première partie* de notre exposé, les résultats auxquels nous sommes parvenue. Nous montrerons, en particulier, que le problème se simplifie dans le cas des esters d'alcool tertiaire de formule générale :



qui ne forment pas de cétone intermédiaire en présence du composé organomagnésien ramifié, mais donnent au contraire une réaction d'ionisation sélective.

Les esters de ce type se prêtent donc avantageusement à l'étude systématique de la réaction hydroxycarbonylique envisagée, en permettant de faire varier à volonté la molécule associée.

Dans la *seconde partie* de notre travail, nous étudierons la condensation du plus simple de ces esters — l'acétate de tertiobutyle — sur divers composés carbonylés aliphatiques ou aromatiques, en présence de chlorure d'isopropylmagnésium.

Nous exposerons successivement :

- la mise au point de la méthode de condensation ;
- la préparation des hydroxyesters de tertiobutyle en série aliphatique ;
- les propriétés physiques et chimiques de ces composés ;
- les condensations effectuées avec des cétones cyclaniques et aromatiques, conduisant à des esters mono- et dihydroxylés.

Enfin, nous examinerons brièvement le mécanisme des réactions étudiées, en essayant de préciser le rôle du composé organomagnésien en tant qu'agent de condensation.

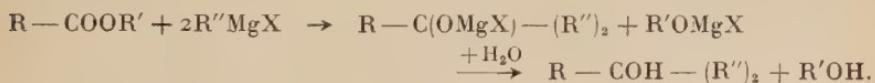
(*) Qui sont d'excellents agents de duplication des cétones, comme l'a montré J.-E. Dubois.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Action des composés organomagnésiens sur les esters : généralités.*Conception classique de la réaction.*

Lorsqu'un composé organomagnésien $R''MgX$ agit sur un ester $R - COOR'$, on considère généralement, depuis les travaux de V. Grignard (¹), que la réaction *normale* est celle qui conduit à un alcool tertiaire par fixation de deux molécules du réactif magnésien sur le groupement carbonyle :



Mais, en toute rigueur, la formation d'alcool tertiaire ne constitue vraiment le phénomène unique que dans les cas où les radicaux R et R' de l'ester et R'' du composé magnésien sont *simultanément primaires, en chaîne linéaire*.

Dès que l'un ou l'autre de ces radicaux se trouve ramifié, soit en α , soit même en β , des réactions nouvelles dites *anormales* se produisent. Ces réactions variées, souvent complexes, prennent dans bien des cas une telle importance que la formation d'alcool tertiaire se trouve totalement supprimée. Dans ces conditions, la division habituelle en réactions « normales » et réactions « anormales » paraît quelque peu arbitraire.

A l'heure actuelle, on tend de plus en plus à substituer à cette conception classique une vue plus souple et plus exacte des phénomènes qui consiste à considérer :

— d'une part, les *réactions primaires*, c'est-à-dire celles que l'ester peut donner directement avec le composé magnésien,

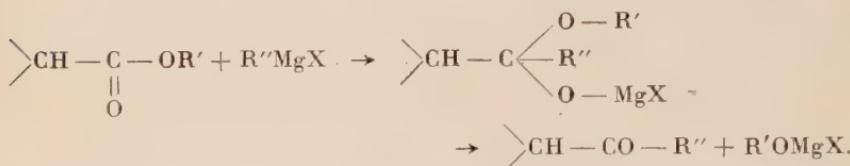
— d'autre part, les *réactions secondaires*, c'est-à-dire celles qui se produisent dans une deuxième étape, à partir d'un ou de plusieurs produits des réactions primaires.

(¹) V. GRIGNARD, *C. R. Acad. Sci.*, 1901, **132**, 130 ; *Ann. Chim. Phys.*, 1901, **24**, 474.

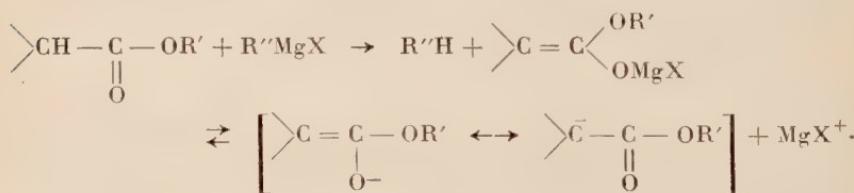
Conception moderne de la réaction.

I. RÉACTIONS PRIMAIRES. — Pour un ester de formule générale
 $\text{>} \text{CH} - \text{COOR}'$ les réactions primaires les plus fréquentes sont au nombre de deux (*).

A) Une fixation de l'agent condensant sur le groupement carbonyle : elle donne naissance à une *cétone* (**) susceptible d'exister dans le milieu, soit sous forme d'un complexe hémiacétalique, soit sous forme libre :



B) Une ionisation par départ d'un proton en α du $\text{C} = \text{O}$ dans la partie acidyle : elle entraîne la formation d'un *ion carbéniate-énolate* :



Ces réactions sont d'un caractère très général. Suivant la structure des composés en présence, elles peuvent être simultanées et compétitives, ou bien l'une d'entre elles se produit sélectivement. Dans certains cas, il arrive cependant que, les deux réactions primaires étant empêchées, le réactif de Grignard ne réagit plus avec l'ester.

On est naturellement amené à se demander quels sont les facteurs structuraux qui déterminent l'orientation des réactions primaires et quels sont les éléments qui gouvernent par la suite l'orientation des réactions secondaires.

(*) Nous ne tenons pas compte des possibilités de réaction par le carbone en α' et l'hydrogène en β' dans la partie alcoxyde de l'ester. Elles se produisent seulement pour des composés de structure très particulière, comme l'acétate de triphénylméthyle (2), ou le mésitoate de diphenyl-1,2 éthyle (3).

(**) Lorsque l'agent condensant est un composé aminomagnésien mixte, le produit de fixation sur le groupe carbonyle de l'ester est une amide.

(2) L. F. FIESER et H. HEYMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 376.

(3) C. R. HAUSER, P. O. SAPERSTEIN et J. C. SHIVERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 606.

Il est assez surprenant de constater qu'aucun travail systématique n'avait été entrepris jusqu'à maintenant pour éclaircir ce problème. Sans avoir la prétention de résoudre la question dans son ensemble, nous avons cependant essayé d'y apporter quelques réponses en comparant les résultats des très nombreuses condensations « magnésien + ester » décrites dans la littérature et en les complétant avec ceux de nos propres expériences.

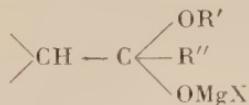
Nous examinerons en premier lieu quelles sont les *réactions secondaires théoriquement possibles* :

— lorsque l'une ou l'autre des réactions primaires se produit sélectivement dans le milieu ;

— lorsque ces deux réactions ont lieu simultanément.

Nous essaierons ensuite d'établir, dans la mesure du possible, la nature des facteurs structuraux qui déterminent soit la sélectivité, soit la simultanéité des réactions primaires.

II. RÉACTIONS SECONDAIRES. — A) Cas de la fixation sélective du réactif magnésien sur le groupement carbonyle (Formation de cétone). — La question de savoir dans quelle mesure le complexe hémiacétalique :

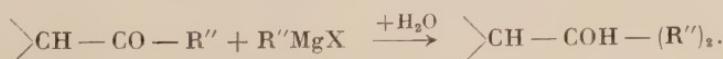


demeure stable, et dans quelle mesure il se décompose spontanément en cétone libre, a été très controversée⁽⁴⁾⁽⁵⁾. Aucun travail définitif n'a encore permis de trancher le débat. Il est vraisemblable que les deux formes coexistent et que, suivant la structure des radicaux de l'ester et du composé magnésien, l'une ou l'autre prédomine⁽⁶⁾.

Quoi qu'il en soit, et pour simplifier l'exposé, nous désignons par le terme « cétone intermédiaire », le produit résultant de la fixation d'une molécule d'agent magnésien sur le C = O de l'ester et nous écrivons les réactions ultérieures à partir de la cétone libre.

Ces réactions peuvent être les suivantes :

1^o Fixation d'une deuxième molécule de magnésien sur le carbonyle de la cétone intermédiaire, conduisant à l'alcool tertiaire ; c'est la réaction « normale » telle qu'on l'envisage dans la conception classique :

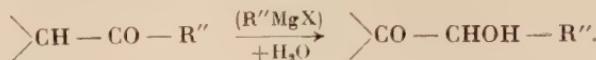


⁽⁴⁾ D. R. BOYD et H. H. HATT, *J. Chem. Soc.*, 1927, 898.

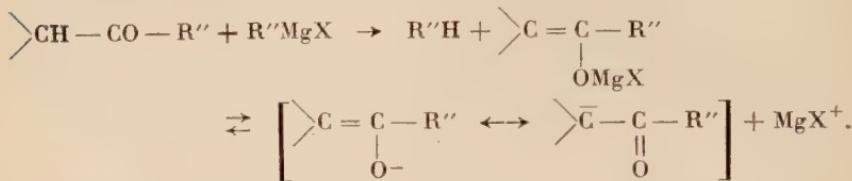
⁽⁵⁾ A. A. MORTON et L. V. PEAKES JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2110.

⁽⁶⁾ M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, New York, Prentice-Hall, 1954, 553.

2^o Réduction en alcool secondaire :



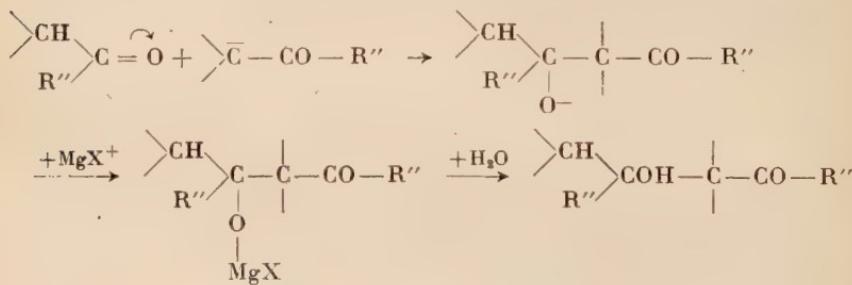
3^o Énolisation-ionisation :



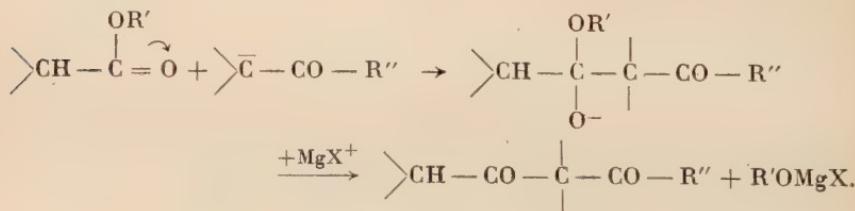
La réaction peut s'arrêter à ce stade, l'hydrolyse redonnant alors la cétone intermédiaire.

Elle peut aussi être suivie, dans une troisième étape :

— soit d'une condensation β -hydroxycarbonylique sur la cétone intermédiaire, conduisant à un β -cétol de duplication (*) :



— soit d'une condensation de Claisen (7) sur l'ester en excès, permettant d'obtenir une β -dicétone :



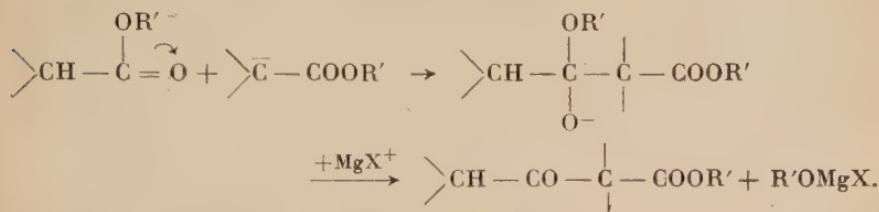
B) Cas de l'ionisation sélective par le réactif magnésien (Formation de l'ion carbéniate-énolate). — Cet ion :

(*) Nous schématisons ces réactions sous leur forme ionique, sans préjuger pour cela de leur mécanisme exact.

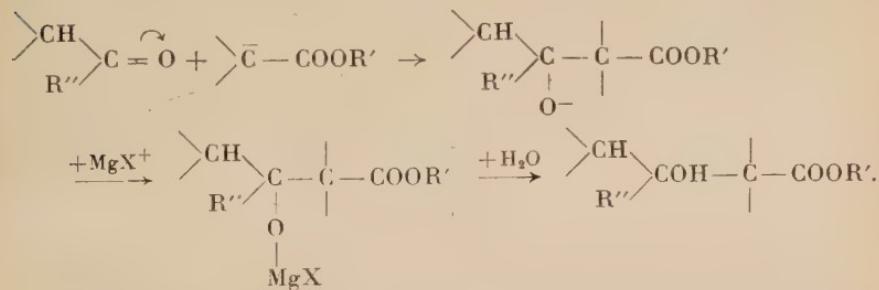
(7) C. R. HAUSER, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 1957.



peut régénérer l'ester initial après hydrolyse. Mais le plus souvent, il se condense sur le groupe carbonyle d'une molécule d'ester libre pour donner naissance à un β -cétoester :



C) Cas le plus général : fixation et ionisation simultanées. — Tous les phénomènes secondaires que nous venons d'envisager demeurent possibles, mais on peut en attendre un autre : la condensation nucléophile de l'anion énolate de l'ester sur le groupement carbonyle de la cétone, avec formation d'un β -hydroxyester :



Nous montrerons, dans le chapitre suivant, comment nous l'avons mise en évidence dans la condensation de l'acétate d'éthyle et de ses homologues par le chlorure d'isopropyl- ou de tertiobutylmagnésium.

III. ORIENTATION DES CONDENSATIONS EN FONCTION DES STRUCTURES DE L'ESTER ET DU RÉACTIF DE GRIGNARD. — Nous avons cherché à préciser les facteurs qui déterminent l'orientation effective des condensations. Ils sont nombreux et complexes, puisqu'ils font intervenir à la fois les structures des deux radicaux de l'ester et celle du composé magnésien. Nous avons cependant pu mettre en évidence quelques « règles d'orientation », qui nous paraissent établies avec certitude.

Étant donné un ester $\text{R} - \text{COOR}'$ et un réactif aliphatique de Grignard $\text{R}''\text{MgX}^{(*)}$:

(*) Nous laissons complètement de côté le cas des composés organomagnésiens arylliques. R'' peut être un radical alcoyle simple ou un radical amino $(\text{R}'')(\text{R}''')\text{N}$.

1^o La réaction primaire de fixation sur le groupement carbonyle se produit d'une façon absolument sélective lorsque les radicaux R' (alcoxyle) de l'ester et R'' du magnésien sont simultanément primaires, le radical acidyle de l'ester pouvant alors être quelconque.

Dans ces conditions, les produits obtenus sont constitués par des mélanges en proportions variables d'alcool tertiaire, d'alcool secondaire, de cétone intermédiaire et d'ester récupéré.

Le tableau I indique, à titre d'exemple, l'orientation des condensations des acétates d'éthyle ou de méthyle, sous l'influence de divers halogénures d'alcoylmagnésium à radical primaire.

TABLEAU I

Influence de la structure du magnésien R''MgX.

Esters condensés : acétates d'éthyle ou de méthyle.

R''	Alcool tertiaire p. 100	Autres produits identifiés	Références
CH ₃	82	—	(¹)
C ₂ H ₅	67	—	(²)
nC ₄ H ₉	64	Alcool secondaire : 3 p. 100 Ester récupéré	(³)
iC ₄ H ₉	—	Alcool secondaire cétone CH ₃ — CO — iC ₄ H ₉ (*)	(⁴)
nC ₅ H ₁₁	75	—	(²) (⁵)
iC ₅ H ₁₁	45	—	(⁶)
nC ₇ H ₁₅	58	—	(⁷)

(*) Rendements non précisés.

(1) GRIGNARD, *Ann. Chim.*, 1901, **24**, 433.(2) J. M. CHURCH, avec F. C. WHITMORE et R. V. McGREW, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 176.(3) F. C. WHITMORE, A. H. POPKIN, J. S. WHITAKER, K. F. MATTIL et J. D. ZECH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2458.(4) H. J. SHINE et E. E. TURNER, *Nature*, 1946, **158**, 170.(5) F. C. WHITMORE et WILLIAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 406.(6) HALSE, *J. Prakt. Chem.*, 1914 [2], **89**, 451.(7) A. J. BIRCH et Sir R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1942, 488.

Le tableau II montre bien que la nature du radical R intervient seulement pour déterminer les pourcentages respectifs d'alcool tertiaire et

d'alcool secondaire formés à partir de la cétone intermédiaire. On remarque toutefois que, lorsque R est un radical tertiaire comportant trois groupements plus lourds que des méthyles, la fixation est empêchée, et aucune réaction n'a lieu, même si l'agent condensant est un halogénure de méthylmagnésium.

TABLEAU II

Influence de la structure du radical acidyle de l'ester R — COOR'
(R' = C₂H₅ ou CH₃).

Agent condensant : R''MgBr.

R	R''	Alcool tertiaire p. 100	Autres produits identifiés	Réfé- rences
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	83	—	(¹)
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	61	—	(²)
nC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	69	—	(²)
nC ₁₅ H ₃₁	C ₂ H ₅	99	—	(³)
iC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	80-85	—	(⁴)
tC ₄ H ₉	C ₄ H ₉	50	Alcool secondaire : 40 p. 100	(⁵)
tC ₄ H ₉ — CH ₂	C ₂ H ₅	68,5	Cétone C ₂ H ₅ — CO — CH ₂ — tC ₄ H ₉ : 5 p. 100	(⁶)
(C ₃ H ₇) ₂ (CH ₃)C	C ₃ H ₇	—	Alcool secondaire : 74 p. 100 Ester récupéré : 19 p. 100	(⁷)
(C ₂ H ₅) ₃ C	CH ₃	○	○	(⁸)
C ₆ H ₅ — CH ₂	C ₂ H ₅	65	—	(⁹)

(¹) ÉDWAR, G. CALINGAERT et R. E. MARKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1483.

(²) J. M. CHURCH, avec F. C. WHITMORE et R. V. McGREW, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 176.

(³) LANDA et SLIVA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 1932, **4**, 538 ; *C. A.*, 1933, **27**, 1611.

(⁴) MASSON, *C. R. Acad. Sci.*, 1901, **132**, 483.

(⁵) F. C. WHITMORE, *Rec. Trav. Chim.*, 1938, **57**, 562.

(⁶) F. C. WHITMORE et W. S. FORSTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2966.

(⁷) LEROIDE, *Ann. Chim.*, 1921 [9], **16**, 354.

(⁸) F. C. WHITMORE et C. E. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **54**, 2964.

(⁹) KLAGES, *Ber.*, 1904, **37**, 1721.

L'introduction simultanée de ramifications en α ou β dans le radical R, et en β dans le composé magnésien, n'altère pas la sélectivité de la réaction primaire. Cette constatation est illustrée dans le tableau III par les résultats qu'ont obtenus Whitmore et Forster (8) dans l'action du bromure d'isobutylmagnésium sur le diméthyl-2,2 propanoate de méthyle et le diméthyl-3,3 butanoate de méthyle.

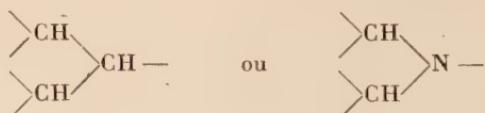
TABLEAU III

Ester condensé R — COOCH₃. Agent condensant *i*C₄H₉MgBr.

R	Alcool tertiaire p. 100	Alcool secondaire p. 100	Cétone p. 100	Ester récupéré p. 100
<i>t</i> C ₄ H ₉	—	25,7	29,4	27,2
<i>t</i> C ₄ H ₉ — CH ₃	34,2	9,2	32	—

2^o La réaction d'ionisation peut devenir sélective, quel que soit l'ester, si le composé magnésien est suffisamment ramifié.

Il semble nécessaire que le radical R'' porte des ramifications à la fois en α et en β , par exemple qu'il soit de la forme :



ou présente une structure encore plus encombrée. La condensation conduit alors à un mélange de β -cétoester et d'ester récupéré. Cependant, avec de tels magnésiens, on peut s'attendre à ce que toute réaction soit empêchée dès que l'ester porte deux radicaux R et R' secondaires.

Les données de la littérature sont, dans ce domaine, assez rares, sans doute à cause de la difficulté de préparation des agents condensants.

Tuot et Guyard (9), étudiant l'action de (*i*C₃H₇)₂CHMgBr sur l'acétate d'éthyle, se contentent de signaler que la réaction « normale » n'a pas lieu, mais n'ont identifié aucun produit. Les résultats les plus probants ont été établis avec des dihalogénures aminomagnésiens à radicaux

(8) F. C. WHITMORE et W. S. FORSTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2066.

(9) M. TUOT et M. GUYARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 1087.

ramifiés. Ainsi Frostick et Hauser (10), par action du bromure de diisopropylaminomagnésium sur un certain nombre d'esters d'éthyle, n'obtiennent pas d'amide, mais des pourcentages élevés de cétoester : tableau IV.

TABLEAU IV

Ester condensé R — COOC₂H₅. Agent condensant (iC₃H₇)₂NMgBr.

R	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	iC ₄ H ₉	nC ₁₁ H ₂₃
Cétoester p. 100. .	73	66	55	71	92

3° *Les réactions primaires d'ionisation et de fixation sur le C = O se produisent simultanément avec la plupart des esters, lorsque l'agent condensant est simplement ramifié en α.*

C'est ce qui se passe en particulier avec les halogénures d'isopropyl- et de tertiobutylmagnésium (*).

Dans ce cas, l'orientation des condensations est complexe : elle dépend à la fois des structures de l'ester et du magnésien, ainsi que des conditions opératoires.

Nous étudions ce problème dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

Condensation des esters par les halogénures organomagnésiens α-ramifiés.

I. — *Cas général : esters aliphatiques en chaîne linéaire.*

On trouve dans la littérature la description d'un certain nombre de condensations entre les esters les plus simples (acétate d'éthyle et ses homologues) et divers halogénures d'alcoylmagnésium à radical secondaire ou tertiaire.

(10) F. C. FROSTICK Jr. et C. R. HAUSER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1350.

(11) C. R. HAUSER et H. G. WALKER Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 295.

(*) C'est également le cas du bromure de diéthylaminomagnésium étudié par Hauser et Walker (11).

Malheureusement, les expériences ont été réalisées selon des techniques différentes, en particulier avec des rapports de condensation (ester/magnésien) et des modes d'introduction variés. Les résultats sont donc difficilement comparables et paraissent au premier abord particulièrement complexes et incohérents.

Aussi nous a-t-il paru nécessaire de reprendre l'étude de ces condensations dans des conditions opératoires strictement définies.

Nous les avons réalisées avec l'acétate, le propionate et le butyrate d'éthyle, en utilisant comme agents de condensation les chlorures (*) d'isopropyl- ou de tertiobutylmagnésium.

Pour chaque couple « ester + magnésien », nous avons fait varier le rapport de condensation de 1/3 à 3, en effectuant, d'une part, l'introduction du magnésien dans l'ester, d'autre part, celle de l'ester dans l'agent condensant à zéro degré.

Les résultats détaillés¹²⁾ de notre étude sont publiés par ailleurs⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾; nous nous bornons à dégager ici l'essentiel :

Les deux réactions primaires d'ionisation et de fixation se produisent simultanément dans tous les cas étudiés, mais on isole des pourcentages divers d'ester récupéré, de cétone intermédiaire, ainsi que des alcools secondaire et tertiaire correspondants. La nature des autres produits de la réaction est très variable selon le mode opératoire adopté et suivant les structures des radicaux R de l'ester et R'' du magnésien. Un choix convenable de ces différents facteurs permet d'obtenir soit le mélange des quatre composés principaux théoriquement prévisibles : β-cétol, β-hydroxyester, β-dicétone, β-cétoester, soit une quantité nettement prépondérante d'un ou deux d'entre eux.

Ainsi, en faisant tomber lentement une mole d'acétate d'éthyle dans deux moles de chlorure d'isopropylmagnésium nous séparons 70 p. 100 d'un mélange en proportions sensiblement égales de triméthyl-2,5,6 heptanol-5 one-3 :



et de diméthyl-3,4 pentanol-3 oate d'éthyle :



Au contraire l'introduction d'une mole de chlorure de tertiobutylmagnésium dans deux moles d'acétate d'éthyle favorise la formation de l'ester β-hydroxylé :

(*) Nous avons choisi les chlorures, de préférence aux bromures, car ces derniers ont tendance à donner davantage de produits de réduction.

(12) Y. MARONI-BARNAUD et J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, C 27.

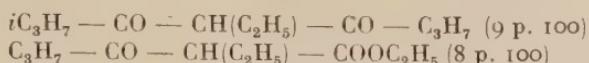
(13) J. E. DUBOIS et Y. MARONI-BARNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 946 et 949.

(14) Y. MARONI-BARNAUD et J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. Chim.* (à paraître).

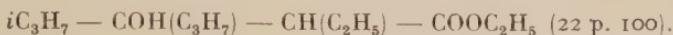


aux dépens du β -cétol de duplication de la pinacoline, qui ne constitue plus que 6 à 7 p. 100 des produits condensés.

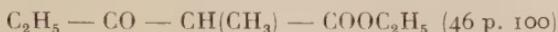
Avec le couple « $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COOC}_2\text{H}_5 + i\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ » le β -cétol a complètement disparu et c'est le pourcentage des produits β -dicarbonylés :



qui devient relativement important à côté de celui du méthyl-4 éthyl-2 propyl-3 pentanol-3 oate d'éthyle :



Enfin dans la réaction « $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOC}_2\text{H}_5 + t\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ » les deux composés β -hydroxy carbonylés et la β -dicétone n'apparaissent plus et l' α -propionylpropionate d'éthyle :



est le seul produit coexistant avec le diméthyl-2,2 pentanol-3 :



Ces quelques exemples montrent la diversité des résultats qu'on peut obtenir pour des réactions du même genre et permettent d'expliquer les contradictions apparentes relevées dans la littérature (14).

II. — *Cas particuliers : influence des structures des radicaux R et R' de l'ester.*

L'orientation des condensations étant ainsi établie dans le cas le plus complexe, celui des esters à chaîne linéaire, nous avons cherché si on observe une simplification des phénomènes pour certaines structures particulières des radicaux R et R'.

A) INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU RADICAL ACIDYLE DE L'ESTER. —
 1^o La présence d'un ou deux substituants *alcoyles*, soit en α , soit en β dans le radical R, supprime complètement l'ionisation, comme le montrent les quelques exemples du tableau V. Lorsque l'encombrement stérique atteint son maximum (trois ramifications en α dans chacun des radicaux R et R''), la fixation sur le groupe carbonyle est également empêchée. On n'observe plus aucune réaction entre le magnésien ramifié et l'ester.

TABLEAU V

Influence des substituants alcoyles en α et β dans le radical R.

Ester condensé : R — COOR' (R' = CH₃ ou C₂H₅).

R	Agent condensant	Produits obtenus	p. 100	Références
iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇ MgBr	Alcool secondaire	non précisé	(¹)
		Cétone	non précisé	(²)
tC ₄ H ₉	tC ₄ H ₉ MgCl	Cétone	non précisé	(³)
		Alcool secondaire	non précisé	(³)
		Ester récupéré Alcool secondaire	34,2 44,8	(⁴)
tC ₄ H ₉ — CH ₃	iC ₃ H ₇ MgBr	Pas de réaction	—	(⁵)
	tC ₄ H ₉ MgCl	Cétone Alcool secondaire	55,3 16,1	(⁴)

(¹) J. STAS, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1925, **34**, 188.

(²) A. D. PETROV et M. S. MALINOWSKI, *Sci. Records Gorky State Univ.*, 1939, **7**, 9.

(³) A. L. MILLER, N. C. COOK et F. C. WHITMORE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2732.

(⁴) F. C. WHITMORE et W. S. FORSTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2966.

(⁵) J. B. CONANT et A. H. BLATT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1227.

Si l'encombrement total n'est pas trop grand, la cétone intermédiaire se forme. Elle porte deux radicaux très ramifiés, de sorte qu'elle ne peut donner aucune réaction de fixation ou de condensation en présence du réactif de Grignard. Elle est partiellement énolisée et partiellement réduite : la condensation conduit simplement à un mélange de cétone et d'alcool secondaire.

2^o L'introduction d'un ou deux substituants aryles en α dans le radical R supprime totalement la réaction de fixation sur le groupe carbonyle : *tableau VI*.

Quand l'ester porte un seul substituant, l'ionisation est suivie d'une condensation de Claisen, rapide et totale, en cétoester. Lorsqu'il y a deux substituants, l'énolisation est complète (dégagement gazeux quantitatif), mais la condensation de Claisen n'a pas lieu. On récupère la totalité de l'ester en fin d'opération.

TABLEAU VI

Influence des substituants aryles en α dans le radical R.

Agent condensant : $i\text{C}_3\text{H}_7\text{MgX}$ ($X = \text{Br}$ ou Cl).

Rapport de condensation : ester/magnésien = 1.

Ester condensé	Produits obtenus	p. 100	Références
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$	Cétoester (*)	90-95	(1) (2) (3)
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$	Cétoester	93	(2)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$	Ester récupéré	100	(4) (5)

(*) α,γ -Diphénylacétalate d'éthyle : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{COOC}_2\text{H}_5$.
Aiguilles blanches : $F = 78-78.5^\circ$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,55 ; H, 6,37. — Calc. : C, 76,59 ; H, 6,38.

(1) J. B. CONANT et A. H. BLATT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1227.
 (2) D. IVANOFF et A. SPASSOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 375.
 (3) Y. MARONI-BARNAUD et J. E. DUBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 1711.
 (4) D. IVANOFF et A. SPASSOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 419.
 (5) C. R. HAUSER, P. O. SAPERSTEIN et J. C. SHIVERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 606.

B) INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU RADICAL ALCOXYLE DE L'ESTER.
— Seuls les substituants alcoyles en α' ont un effet sur le cours de la condensation.

— L'introduction d'une ramification rend la réaction d'ionisation prépondérante, mais non sélective.

Ainsi l'action du chlorure d'isopropylmagnésium sur l'acétate d'isopropyle nous a donné : 31 p. 100 d'acétyltacétate d'isopropyle :



$E_b = 42-50^\circ$; $n_D^{25} = 1,4166$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{alcool}} = 244 \text{ m}\mu$; $\varepsilon = 910$. Dérivé cuivrique vert, $F = 176-177^\circ$.

(15) N. FISHER et S. M. McELVAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1766.

et 8 p. 100 d'hydroxyester : le diméthyl-3,4 pentanol-3 oate d'isopropyle (*) :



$\text{E}_{\text{b},1,5} = 66-67^\circ$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,4281$; $d_4^{25} = 0,934$. R. M., Obs.: 51,78; Calc.: 51,56.

Anal. : Tr. p. 100: C, 64,34; H, 10,78. — Calc. : C, 63,83; H, 10,64.

— La présence de deux ramifications en α' rétablit la sélectivité de la réaction d'ionisation. C'est ce qui a lieu avec les esters de tertiobutyle : tableau VII.

TABLEAU VII

Condensation des esters de tertiobutyle.

Ester condensé : R — COOC(CH₃)₃.

Agent condensant : *iC*₃H₇MgX.

Rapport de condensation : ester/magnésien = 1.

R	X	Produits obtenus	p. 100	Références
CH ₃	Br	Cétoester	41	(¹)
CH ₃	Cl	Cétoester (<i>a</i>)	26 (<i>b</i>)	Résultats personnels
<i>iC</i> ₃ H ₇	Br	Ester récupéré	45	(¹)
<i>iC</i> ₄ H ₉	Br	Cétoester	29	(¹)

(*a*) Acétylacétate de tertiobutyle : CH₃ — CO — CH₂ — COOC(CH₃)₃ :

$E_s = 49-59^\circ$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,4183$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{alcool}} = 243 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 680$. Dérivé cuivreux vert, F = 105-106°. Fisher et McElvain (²) donnent pour le même composé : $\text{E}_{\text{b},1,1} = 71^\circ$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,4178$.

(*b*) L'opération a été réalisée sur une mole et suivie d'un chauffage de 3 heures au bain-marie. Cette technique n'est pas particulièrement favorable à l'obtention du cétoester. Conformément aux observations de Shivers, Hudson et Hauser (¹), le rendement s'abaisse lorsqu'on opère sur des quantités supérieures à 0,2 mole et qu'on augmente le temps de chauffage au-delà de 45 minutes. Nous avons néanmoins choisi les conditions indiquées pour pouvoir établir des comparaisons rigoureuses avec des condensations étudiées ultérieurement.

(¹) J. C. SHIVERS, B. E. HUDSON jr. et C. R. HAUSER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2051.

(²) N. FISHER et S. M. McELVAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1766.

(*) Composé nouvellement décrit.

Si le radical R de l'ester est primaire, il y a condensation de Claisen. Mais celle-ci étant ralentie par suite de l'encombrement du radical R', on obtient un mélange de cétoester et d'ester récupéré.

Si le groupe acidyle est ramifié en α l'ionisation elle-même est empêchée (aucun dégagement gazeux). C'est encore un cas où l'ester et le composé magnésien ramifié ne réagissent plus l'un sur l'autre.

Conclusions.

Dans cette première partie de notre travail, nous avons montré que l'action d'un composé organomagnésien $R''MgX$ sur un ester $R - COOR'$, souvent considérée comme une réaction simple génératrice d'alcool tertiaire, est en réalité un phénomène complexe, dont l'orientation dépend à la fois de la structure des deux radicaux R et R' de l'ester et de celle du réactif de Grignard.

Dans des cas particuliers, la condensation conduit à la cétone intermédiaire $R - CO - R''$ et aux alcools secondaire $R - CHOH - R''$ et tertiaire $R - COH - (R'')_2$, correspondants.

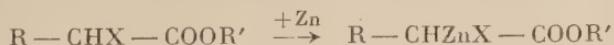
Mais, dans le cas général, la cétone intermédiaire et l'ester peuvent encore réagir l'un sur l'autre de quatre manières différentes. On observe alors :

— deux condensations de Claisen qui conduisent l'une à un β -cétoester, l'autre à une β -dicétone ;

— deux condensations hydroxycarbonyliques qui permettent d'obtenir soit un β -cétol, soit un β -hydroxyester.

Nous avons été les premiers à signaler cette dernière réaction (12) qui nous a paru mériter une étude plus approfondie.

Jusqu'à maintenant, les β -hydroxyesters ont été préparés à peu près uniquement par des procédés indirects dont le principal est la réaction de Reformatsky, qui consiste à condenser un ester α -halogéné sur un aldéhyde ou une cétone en présence de zinc (16) (17) ou de magnésium (18) (19).



(16) REFORMATSKY, *Ber.*, 1887, **20**, 1210; *J. Prakt. Chem.*, 1896, **54**, 469.

(17) S. NATELSON et S. P. GOTTFRIED, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 970.

(18) J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 730.

(19) J. COLONGE et J. DOLY, *Ann. Chim.*, 1943, **18**, 306.

Si cette méthode a l'avantage d'une grande généralité, elle nécessite, par contre, la préparation, la manipulation et l'élimination, parfois délicate, de dérivés halogénés. D'autre part, les rendements varient d'une manière importante lorsqu'on modifie de simples détails du mode opératoire (20).

En nous basant sur les résultats encourageants obtenus dans l'action des chlorures d'isopropyl- et de tertiobutylmagnésium sur les esters d'éthyle, nous avons donc cherché à mettre au point un procédé de condensation direct pour l'obtention des β -hydroxyesters.

Pour y parvenir, il fallait pouvoir faire varier à volonté la structure de la molécule associée. C'est pourquoi nous avons choisi comme molécule associative un ester ne formant pas de cétone intermédiaire en présence du réactif de Grignard, et donnant une réaction d'ionisation sélective.

Comme nous l'avons établi, les composés qui remplissent cette condition sont de deux types :

- les esters d'alcool tertiaire de structure $R-\text{CH}_2-\text{COOC}(R')(R'')(R''')$;
- les esters arylaliphatiques: $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{COOR}'$ et $(\text{Ar})_2-\text{CH}-\text{COOR}'$.

Ayant choisi les deux plus simples d'entre eux : l'acétate de tertiobutyle : $\text{CH}_3-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$, et le phénylacétate d'éthyle : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ nous avons étudié systématiquement leurs condensations sur divers aldéhydes et cétones, en présence de *chlorure d'isopropylmagnésium* (*).

Les résultats relatifs au phénylacétate d'éthyle ont été publiés précédemment (21) (22).

Nous exposons, dans la deuxième partie de ce travail, ceux que nous avons obtenus avec l'acétate de tertiobutyle.

(20) R. L. SHRINER, *Organic Reactions*, 1942, 4, 14.

(*) Pour cette partie de notre travail, nous n'avons pas retenu le chlorure de tertiobutylmagnésium comme agent condensant. Il est en effet plus long et plus délicat à préparer que le chlorure d'isopropylmagnésium et, dans les réactions étudiées, ne donne pas de meilleurs rendements.

(21) Y. MARONI-BARNAUD et J. E. DUBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, 238, 1711.

(22) Y. MARONI-BARNAUD et J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 279.

DEUXIÈME PARTIE

**CONDENSATIONS DE L'ACÉTATE DE TERTIOBUTYLE
SUR LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES
PAR LE CHLORURE D'ISOPROPYLMAGNÉSIUM**

CHAPITRE PREMIER**Aperçu bibliographique.**

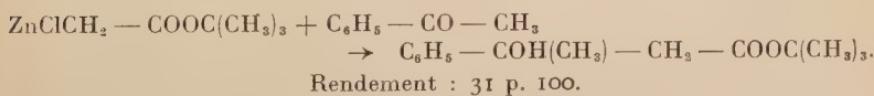
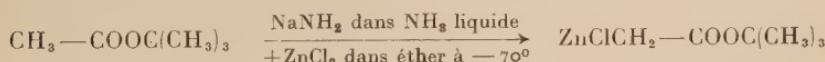
Au cours des cinq dernières années, alors que nous poursuivions nos essais avec le chlorure d'isopropylmagnésium, plusieurs chercheurs ont essayé de condenser l'acétate de tertiobutyle sur des aldéhydes ou des cétones en s'adressant à des agents de condensation variés.

En 1950, Johnson, McCloskey et Dunningan (23) tentent la condensation de cet ester sur la benzophénone au moyen d'éthylate de sodium, d'hydrure de sodium et de tertiobutylate de potassium.

Dans tous les cas, ils obtiennent un résultat totalement négatif. Par contre, avec les mêmes agents, ils réussissent à fixer facilement l'acétate de tertiobutyle sur le groupement carbonyle d'une série d'orthobenzoylbenzoates d'alcoyle.

Dans ce cas particulier, les auteurs américains attribuent le succès de l'opération à la présence d'un groupe carbaleoxyle en β par rapport au carbonyle, la position de ce groupe permettant, à leur avis, la formation d'un cycle lactonique intermédiaire qui stabilise le produit de la réaction hydroxycarbonylique.

En 1951, Hauser et Puterbaugh (24) parviennent à condenser l'acétate de tertiobutyle sur l'acétophénone, la cyclohexanone et l'aldéhyde benzoïque, en utilisant l'amidure de sodium en présence de chlorure de zinc. Ils réalisent ainsi une « pseudo-réaction de Reformatsky » :



(23) W. S. JOHNSON, A. L. MCCLOSKEY et D. A. DUNNINGAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 514.

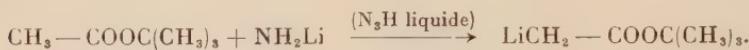
(24) C. R. HAUSER et W. H. PUTERBAUGH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2972.

Puis, les mêmes auteurs améliorent peu à peu leur procédé, en faisant les constatations suivantes :

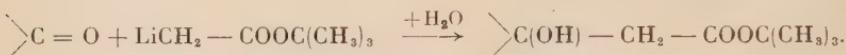
a) ils obtiennent des rendements identiques en hydroxyester, en utilisant l'amidure de sodium seul, à condition de limiter à 15 minutes la durée de contact entre la cétone et le dérivé sodé de l'ester⁽²⁵⁾ ;

b) en remplaçant l'amidure de sodium par l'amidure de lithium, les résultats sont considérablement améliorés⁽²⁶⁾. L'opération est réalisée en trois étapes :

— Préparation de l'amidure de lithium puis du dérivé lithien de l'ester :



— Condensation :



Cette méthode paraît plus fructueuse que la réaction classique de Reformatsky. Elle nécessite cependant une préparation un peu délicate de l'agent condensant dans l'ammoniac liquide. D'autre part, son domaine d'application en série aliphatique n'a pas été clairement défini, les essais n'ayant porté que sur un aldéhyde et une cétone : le butanal et l'acétone.

En 1952, Sisido, Nozaki et Kurihara⁽²⁷⁾ obtiennent de très bons rendements en hydroxyesters, en faisant agir le bromure de diéthylaminomagnésium sur un mélange en proportions égales d'acétate de tertiotbutyle (*) et d'acétophénone ou de benzophénone. Mais ils se sont bornés à l'étude de ces deux types de condensations et ne rapportent aucun essai avec des composés aliphatiques.

Ils ont examiné, d'autre part, l'action des bromures d'isopropyl- et de phénylmagnésium sur le mélange « acétate de tertiotbutyle + benzophénone ». N'obtenant pas d'hydroxyester, ils en ont déduit, en généralisant un peu hâtivement, que ces halogénures organomagnésiens n'étaient pas capables d'effectuer cette condensation « aldolique ». Leur conclusion paraît contraire, au moins en ce qui concerne le bromure d'isopropylmagnésium, aux constatations que nous avons faites dans la première partie de notre travail.

⁽²⁵⁾ C. R. HAUSER et W. H. PUTERBAUGH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4756.

⁽²⁶⁾ C. R. HAUSER et W. H. PUTERBAUGH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1068.

⁽²⁷⁾ K. SISIDO, H. NOZAKI et O. KURIHARA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 6254.

(*) Les mêmes auteurs sont aussi parvenus à condenser des esters d'alcool primaire et secondaire sur la benzophénone en présence de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NMgBr}$, obtenant 61 p. 100 d'hydroxyester avec l'acétate d'éthyle, et 67 p. 100 avec l'acétate d'isopropyle.

Dans le *tableau VIII*, nous avons rassemblé les rendements obtenus par Hauser et Puterbaugh et par les auteurs japonais.

TABLEAU VIII

Composés condensés	Rendements en hydroxyester (p. 100)		
	NH ₂ Na + ZnCl ₂ (24)	NH ₂ Li (26)	(C ₂ H ₅) ₂ NMgBr (27)
C ₆ H ₅ — CO — C ₆ H ₅	—	—	91
C ₆ H ₅ — CO — CH ₃	31	76	78
	34	63	—
CH ₃ — CO — CH ₃	—	62	—
C ₆ H ₅ — CHO	58	53	3
C ₃ H ₇ — CHO	—	17	—

CHAPITRE II

Mise au point de la méthode de condensation.

I. — *Essais préliminaires.*

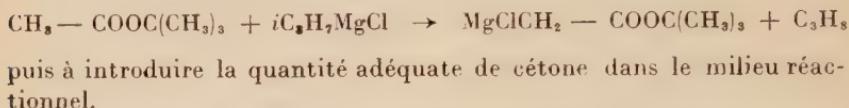
Nous les avons effectués avec la pentanone-3. *A priori*, nous avions le choix entre deux modes opératoires :

1^o OPÉRATION EN UNE SEULE ÉTAPE, consistant à faire agir le chlorure d'isopropylmagnésium sur un mélange en proportions convenables de cétone et d'ester.

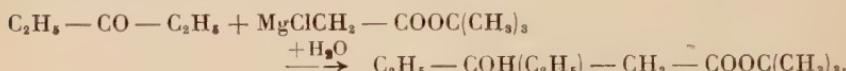
Cette méthode ne nous a pratiquement pas donné d'hydroxyester, quelles que soient les proportions relatives de réactifs que nous ayons utilisées. En présence du magnésien ramifié, la cétone s'ionise beaucoup plus rapidement que l'ester et son anion énolate se condense préférentiellement sur le carbonyle de la cétone restante. La réaction se

déroule à peu près comme si la cétone et l'ester étaient, chacun pour leur compte, seuls dans le milieu en présence de l'agent condensant : on obtient un mélange d'ester récupéré, de cétoester et de cétol.

2^o OPÉRATION EN DEUX ÉTAPES, consistant à faire agir le chlorure d'isopropylmagnésium sur l'ester seul :



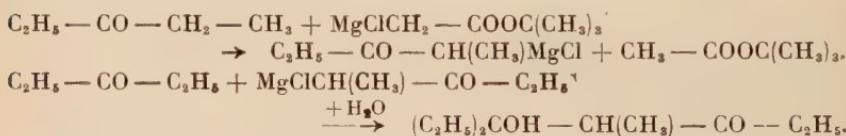
Avec ce deuxième mode opératoire, *le β-hydroxyester* constitue effectivement le produit principal de la réaction :



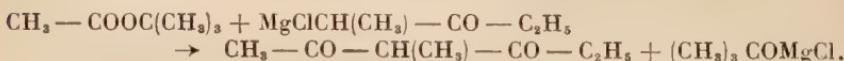
Comme on pouvait s'y attendre, les autres produits formés sont :

le β-cétoester : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$, qui résulte de la condensation de l'ester sur lui-même dans la première étape de la manipulation,

le β-cétol : $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$, dont la formation peut s'expliquer par une ionisation partielle de la cétone sous l'influence du dérivé chloromagnésien de l'ester :



On pouvait prévoir également la formation d'une petite quantité de β-dicétone, par condensation du dérivé chloromagnésien de la cétone sur le groupe carbonyle de l'ester :



En fait, cette réaction ne se produit pas, ce qui est conforme aux observations de Sneed et Levine (28), sur la réactivité des esters d'alcool tertiaire.

Ces premières données étant établies, nous avons choisi la technique de condensation en deux étapes et nous avons fait varier systématiquement les proportions relatives du réactif magnésien et des deux composés carbonylés en présence, afin de réduire au minimum les réactions parasites et d'obtenir le meilleur rendement possible en hydroxyester.

(28) J. K. SNEED et R. LEVINE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5219.

Nous avons fait alors les constatations suivantes :

Première étape de la réaction : $\text{CH}_3\text{—COOC(CH}_3)_3 + i\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}.$

On obtient les meilleurs résultats en faisant tomber lentement l'acétate de tertiobutyle dans la quantité équimoléculaire de réactif magnésien à zéro degré. Un excès d'agent condensant fausserait évidemment l'orientation de la deuxième phase de la réaction. Inversement, l'introduction du chlorure d'isopropylmagnésium dans un excès d'ester augmente la proportion de cétoester formé.

Deuxième étape de la réaction : $\text{>C = O} + \text{MgClCH}_2\text{—COOC(CH}_3)_3.$

Un rapport de condensation (cétone/ester) égal à 1/2 fournit le maximum d'hydroxyester. Si l'on emploie une plus grande quantité de cétone, on diminue le pourcentage total de produits condensés, tout en augmentant la proportion relative de cétol.

II. — Description du mode opératoire adopté.

Conformément à l'ensemble de ces résultats nous avons suivi pour toutes nos opérations ultérieures la technique décrite ci-dessous.

A) CONDENSATION. — Le ballon contenant le réactif magnésien, décanté et dosé⁽²⁹⁾, est maintenu pendant une demi-heure dans un bain d'eau glacée. On déclenche alors l'agitation et on introduit goutte à goutte, par l'ampoule à brome, une quantité équimoléculaire d'acétate de tertiobutyle dissous dans son poids d'éther sec. Le mélange réactionnel prend une teinte verte de plus en plus foncée, mais on n'observe aucune précipitation. En même temps, il se produit un dégagement de propane, lent et régulier, que l'on mesure au moyen d'un compteur à gaz. A la fin de l'introduction, on vérifie que le dégagement a été quantitatif, ce qui indique qu'il ne subsiste plus de chlorure d'isopropylmagnésium dans le milieu.

On fait alors tomber dans le mélange réactionnel, aussi rapidement que possible, un demi-équivalent de cétone, dissous dans son poids d'éther sec. On observe une réaction exothermique assez vive. Lorsqu'elle s'est calmée, on retire le bain de glace et on chauffe 3 heures au bain-marie, en poursuivant l'agitation. Au bout d'une heure, il y a généralement formation d'un abondant précipité gris.

B) EXTRACTION. — Le chauffage terminé, on effectue immédiatement l'extraction. Un repos de plusieurs heures diminue les rendements en hydroxyester. Après avoir versé lentement le mélange réactionnel sur de la glace pilée, on dissout l'hydroxyde de magnésium au moyen d'acide chlorhydrique dilué. On sépare la couche organique et épouse trois fois la couche aqueuse à l'éther.

⁽²⁹⁾ H. GILMAN, P. D. WILKINSON, W. P. FISHEL et C. H. MEYERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 150.

Les fractions éthérées sont réunies et lavées deux fois avec une solution saturée de bicarbonate de soude, puis deux fois à l'eau distillée. On s'assure qu'elles sont rigoureusement neutres, puis on les sèche en agitant 1 heure en présence de sulfate de magnésium.

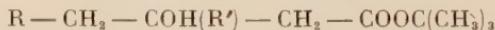
C) DISTILLATION. — Le solvant est chassé au bain-marie, sous vide léger, et le résidu fractionné sous vide poussé.

Nous avons utilisé un petit appareil de distillation mis au point au laboratoire, efficace et d'un maniement aisément. Il fonctionnait sous pression réduite régulée au moyen d'un contacteur à mercure et d'un relais électronique triphasé. La colonne à distiller (diamètre 20 mm, hauteur 20 cm) munie d'un chauffage compensateur était remplie d'hélices de Fenske « multiturn » de 4 mm de diamètre.

Principe du fractionnement :

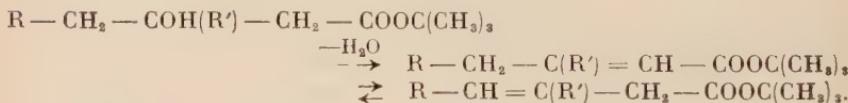
Nous avons effectué nos distillations sous une pression de 1,1,5 ou 2 mm de mercure suivant les cas. Dans ces conditions, l'acétylacétate de tertiobutyle, qui constitue la majeure partie de la fraction de tête, distille entre 35° et 50°. Cependant, des pourcentages relativement importants de cétoester peuvent être entraînés dans les fractions supérieures.

La fraction de cœur est constituée par l'*hydroxyester* :

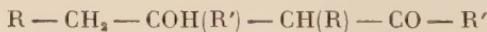


pouvant contenir les impuretés suivantes :

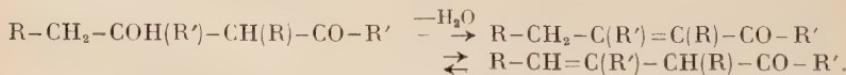
Esters α et β-éthyléniques :



β-cétol :



Cétones α et β-éthyléniques :



Tous ces composés ont des points d'ébullition assez voisins, mais leurs positions respectives dans l'échelle des températures varient avec la structure de la cétone condensée. C'est pourquoi nous avons dû, dans chaque cas, effectuer des fractionnements très rigoureux en suivant les variations du point d'ébullition et celles de l'indice de réfraction n_{D}^{25} .

Nous nous sommes ensuite efforcés de déterminer la composition de chaque fraction isolée. L'interprétation du spectre d'absorption ultraviolet nous a alors apporté des renseignements rapides et précis que nous avons confirmés et complétés par quelques tests chimiques simples.

III — Analyse des produits condensés : détection et dosage des impuretés.

A) ANALYSE PAR VOIE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE. — Les spectres des différentes fractions étudiées ont été mesurés dans l'alcool éthylique au moyen d'un spectrophotomètre à quartz, UNICAM SP 500.

La méthode d'analyse que nous avons mise au point nécessite la connaissance des données suivantes :

Les alcools étant transparents dans l'ultraviolet moyen, les composés β -hydroxycarbonylés ont sensiblement le même spectre que les composés carbonylés de structure correspondante. Il en résulte que les hydroxy-esters aliphatiques n'ont pas de bande d'absorption propre, dans le domaine de longueurs d'onde considéré, puisque la bande des esters simples se trouve dans l'ultraviolet lointain, au-delà de 200 m μ .

Tous les maxima observés sont dus à la présence d'impuretés.

CÉTOLS ET CÉTONES β -ÉTHYLÉNIQUES. — Dans ces deux types de composés, on retrouve la bande de la cétone saturée correspondante ($\lambda_{\text{max}} = 280\text{-}300$ m μ , $\epsilon = 30$ à 100 moles $^{-1}$.l.cm $^{-1}$). Cette bande n'est déplacée ni par la présence d'un hydroxyle en β (30), ni par celle d'une double liaison en position β - γ (31) : dans les deux cas, l'intensité est seulement plus ou moins exaltée.

ESTERS ET CÉTONES α -ÉTHYLÉNIQUES. — La conjugaison de la bande C = C avec les groupes carboxyle ou carbonyle fait apparaître une bande d'absorption très intense située, dans le premier cas aux alentours de 220 m μ ($\epsilon = 14\,000$) (32), et dans le second cas entre 235 et 250 m μ ($\epsilon = 10$ à 14 000) (33) (34). De plus, les cétones α -éthyléniques présentent une deuxième bande, celle du chromophore C = O, exaltée et déplacée vers les grandes longueurs d'onde par suite du phénomène de résonance ($\lambda_{\text{max}} = 310\text{-}325$ m μ , $\epsilon = 50$ à 100).

CÉTOESTER. — Comme nous l'avons signalé, l'acétylacétate de tertio-butyle montre vers 243 m μ une bande, d'intensité moyenne ($\epsilon = 680$), due à la présence dans le composé d'un faible pourcentage d'énon.

Toutes les impuretés susceptibles de se former dans nos condensations se signalent donc par la présence d'une ou deux bandes caractéristiques, à l'exception de l'ester β -éthylénique, dont le maximum

(30) P. MARONI et J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 126.

(31) H. F. GRAY, R. S. RASMUSSEN et D. D. TUNNICLIFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1630.

(32) J. CASON et G. SUMRELL, *J. Org. Chem.*, 1951, 16, 1181.

(33) R. B. WOODWARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 1123 ; 1942, 64, 76.

(34) L. K. EVANS et A. E. GILLIAM, *J. Chem. Soc.*, 1941, 815 ; 1943, 565.

d'absorption, situé au-delà de $200 \text{ m}\mu$, comme ceux des hydrocarbures éthyléniques et des esters saturés, ne peut être atteint avec les spectro-photomètres ordinaires.

Les bandes des composés éthyléniques conjugués étant en général suffisamment distinctes, il est possible non seulement de reconnaître ces impuretés, mais encore de les doser avec une excellente précision, à condition que les spectres ne se trouvent pas altérés par celui de l'acétylacétate de tertiobutyle. Il est donc toujours nécessaire de contrôler par voie chimique la présence de cétoester et, dans les cas les plus défavorables, de l'éliminer par une nouvelle distillation.

Le β -cétol et la cétone β -éthylénique ne peuvent être caractérisés et dosés au moyen du spectre d'absorption ultraviolet que dans les cas où ils constituent les seules impuretés absorbantes. Lorsqu'ils coexistent avec une quantité relativement importante de cétone α -éthylénique, leur faible bande est complètement masquée et le dosage spectro-photométrique direct des deux composés non conjugués devient impossible.

B) ANALYSE PAR VOIE CHIMIQUE. — Nous n'avons généralement pas cherché à faire une analyse chimique complète. Nous avons seulement choisi quelques tests simples, aussi sélectifs que possible, qui nous permettent de compléter les renseignements déjà nombreux fournis par l'examen du spectre ultraviolet.

1^o *Détection du cétoester : test au perchlorure de fer.* — Comme tous les composés β -dicarbonylés énolisables, l'acétylacétate de tertiobutyle donne avec le chlorure ferrique une coloration très intense (rouge violacé dans le cas qui nous occupe).

L'essai est réalisé en versant 2 ou 3 gouttes de la fraction étudiée dans 1 cm³ d'une solution hydroalcoolique de chlorure ferrique à 0,1 p. 100 (solution aqueuse du commerce à 30 p. 100 diluée de 300 fois son volume d'alcool à 95 p. 100).

Un changement de teinte se produit dès que la quantité de cétoester présente atteint 0,1 à 0,2 p. 100.

2^o *Détection des composés cétoniques : préparation de 2,4-dinitrophénylhydrazones.* — Nous avons confirmé, le cas échéant, la présence de composés carbonylés (cétol et cétones éthyléniques) dans nos fractions de distillation, en préparant les 2,4-dinitrophénylhydrazones correspondantes, sur des prises d'essai de 1 cm³, suivant la méthode classique de précipitation en milieu sulfurique (³⁵).

(³⁵) R. L. SHRINER et R. C. FUSON, *The Systematic Identification of Organic Compounds*. New York, John Wiley and Sons, 1948, 171.

Le cétol lui-même ne donne pas de dérivé ; il se coupe ou se déshydrate de sorte que l'on obtient séparément ou simultanément, suivant les cas, les dérivés des cétones éthyléniques et celui de la cétone saturée de coupure.

Dans les mêmes conditions, l'hydroxyester reste inaltéré. La précipitation d'une dinitrophénylhydrazone est donc l'indice certain de la présence d'un composé carbonylé dans le milieu, malheureusement cette précipitation n'est pas quantitative, car le dérivé cristallisé est assez soluble dans l'hydroxyester.

3^o Dosage des composés éthyléniques non conjugués : fixation de brome sur la double liaison. — On sait que les halogènes se fixent facilement et rapidement sur les doubles liaisons situées en position β - γ dans les composés carbonylés et carboxylés éthyléniques, mais que la fixation est beaucoup plus lente et difficile sur les doubles liaisons situées en α - β . Cette fixation peut même être totalement empêchée si on choisit des conditions opératoires convenables. On peut alors doser les composés éthyléniques non conjugués présents dans le milieu en mesurant la quantité d'halogène consommée en un temps déterminé (³⁶) (³⁷).

Nous avons effectué nos dosages suivant ce principe, en employant une méthode coulométrique originale, récemment mise au point dans notre laboratoire par W. Walisch et J. E. Dubois (³⁸). Le brome est libéré par électrolyse à courant constant d'une solution 0,2 N de bromure de sodium dans un mélange à 80 p. 100 d'alcool méthylique et 20 p. 100 d'eau. On mesure la vitesse de fixation du brome et détermine le point d'équivalence au moyen d'un appareil à « électrodes polarisées » (Dead Stop End Point) également mis au point au Laboratoire (³⁹).

Grâce à l'examen du spectre d'absorption ultraviolet et aux méthodes chimiques que nous venons de décrire, nous avons pu, dans la majorité des cas, déterminer rapidement et avec une précision suffisante la composition de nos différentes fractions de distillation, tout en consommant des quantités minimes de produits.

(³⁶) R. P. LINSTEAD et C. J. MAY, *J. Chem. Soc.*, 1927, 2565.

(³⁷) A. A. MORTON, F. D. MARSH, R. D. COMBS, A. L. LYONS, S. E. PENNER, H. E. RAMSDEN, V. B. BAKER, E. L. LITTLE et R. L. LETSINGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3785.

(³⁸) J. E. DUBOIS et W. WALISCH, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 775 ; W. WALISCH, Thèse *Doctor Rerum Naturalium*. Sarrebrück, 1956.

(³⁹) J. E. DUBOIS, P. MARONI et W. WALISCH, *Annales Universitatis Saraviensis*, 1952, **1**, 237 et 319.

CHAPITRE III

Condensations de l'acétate de tertiobutyle avec les aldéhydes et les cétones saturés aliphatiques. Obtention des β -hydroxyesters purs.

Nous avons effectué ces condensations avec cinq cétones linéaires, cinq cétones ramifiées et un aldéhyde en longue chaîne droite : l'heptanal.

Avec les aldéhydes à plus faible condensation en carbone, plusieurs essais nous ayant montré que la formation d'hydroxyester s'accompagne de nombreux phénomènes parasites, nous n'avons pas, pour le moment, poursuivi l'étude de ces réactions.

Toutes nos opérations ont été réalisées à partir d'une mole d'agent condensant et d'une demi-mole de cétone.

Le plus souvent, le β -hydroxyester a été isolé très aisément des autres produits de la réaction. Nous n'avons eu de difficultés que dans quatre cas particuliers :

— avec l'*acétone*, le méthyl-3 butanol-3 oate de tertiobutyle ayant un point d'ébullition très voisin de celui de l'acetylacétate de tertiobutyle, nous n'avons pu séparer les deux corps qu'après trois fractionnements successifs ;

— avec la *pentanone-3*, la *méthyl-3 pentanone-2* et l'*heptanal*, l'hydroxyester se trouvant mélangé avec des produits de duplication de la cétone ou de l'aldéhyde, nous avons dû nous débarrasser de ces derniers en utilisant leur instabilité en milieu basique.

Ils se scindent, en effet, totalement en leurs constituants lorsqu'on les agite pendant 7 heures, à température ambiante, en présence d'une lessive de soude à 30 p. 100. Dans les mêmes conditions les β -hydroxyesters de tertiobutyle restent inattaqués. Pour les séparer du mélange il ne reste plus qu'à neutraliser exactement par de l'acide sulfurique à 30 p. 100 extraire à l'éther et distiller de la manière habituelle.

Avec les autres cétones aliphatiques étudiées, après élimination du cétoester, la fraction de cœur était constituée uniquement par l'hydroxyester contenant, suivant les cas, des pourcentages plus ou moins élevés

⁽⁴⁰⁾ G. A. R. KON et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 616.

⁽⁴¹⁾ G. A. R. KON et K. S. NARGUND, *J. Chem. Soc.*, 1932, 2461.

⁽⁴²⁾ J. COLONGE et D. JOLY, *Ann. Chim.*, 1943, **48**, 287.

⁽⁴³⁾ W. SUNG, *Ann. Chim.*, 1918 [10], **4**, 400.

⁽⁴⁴⁾ M. NEWMANN et S. ROSHER, *J. Org. Chem.*, 1944, **9**, 221.

⁽⁴⁵⁾ G. A. R. KON et C. J. MAY, *J. Chem. Soc.*, 1927, 1549.

⁽⁴⁶⁾ R. KUHN, F. KÖHLER et L. KÖHLER, *Z. Physiol. Chem.*, 1936, **242**, 171.

⁽⁴⁷⁾ L. FIESER et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3206.

⁽⁴⁸⁾ R. KUHN et J. MICHEL, *Ber.*, 1938, **71** B, 1119.

R
Cétone condensée — R' — CO — R'

Hydroxyesters d'éthyle
(ou de méthyle (*)) correspondants

R	R'	Rendements		Hydroxyester p. 100	Ester éthyénique p. 100	Références	Eb °C	mm	n_D^{25}	d_4^{25}	R. M.	C	p. 100	$\frac{\text{p. 100}}{\text{Obs. calc.}}$
		R	R'											
CH ₃	CH ₃	44	—	4	—	—	40	(40)	58-59 (b)	5	1,4170	0,935	46,79	62,13
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	59	—	1	—	—	40-48	(41) (42)	69-70	2	1,4283	0,929	55,97	65,37
CH ₃	iC ₃ H ₇	40	—	9	—	—	—	—	68-69	1,5	1,4278	0,927	56,06	65,37
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	49	—	2	—	—	—	—	79-80	1,5	1,4301	0,920	60,65	66,88
CH ₃	iC ₄ H ₉	31	—	21	—	—	—	—	71,5-72	1,5	1,4251	0,910	60,83	67,94
CH ₃	8C ₄ H ₉	42	—	2	—	—	—	—	76-76,5	2	1,4311	0,921	60,72	66,83
CH ₃	iC ₄ H ₉	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66,66	66,66
CH ₃	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II, II	II, II
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	56	—	2	50	—	53	(44) (45)	70-71	1,5	1,4329	0,927	60,54	66,99
CH ₃	C ₆ H ₁₃	70	—	8	—	—	66	(44) (45)	82-83	1,5	1,4310	0,913	65,21	67,73
iC ₄ H ₉	iC ₄ H ₉	24	—	24	35	—	32 (*) 78	(46) (47)	95-96	1	1,4320	0,905	67,83	67,83
H	C ₆ H ₁₃	41	traces	traces	69	—	—	(48)	95-96	1	1,4339	0,898	74,82	70,25
						traces	traces	traces	108-109	2	1,4339	0,914	65,53	67,81
												65,41	67,83	II, III

(a) Les rendements particulièrement élevés (90-95 p. 100) rapportés par Reformatsky lui-même pour certaines de ces condensations ont été démentis plus tard par de nombreux auteurs.

b) Eb₁₉: 8₂-8₂° (Ilauser et Puterbaugh (31)). Ces auteurs ne signalent ni les autres constantes ni le degré de pureté du corps qu'ils ont obtenu.

(c) Par rapport à la cétone effectivement consommée. Il est intéressant de souligner ce rendement relativement élevé obtenu dans la condensation d'un ester d'alcool tertiaire sur le groupe carbonyle de la disibutylcétone alors que l'on sait par ailleurs (22) qu'il est impossible d'obtenir le céto de duplication de cette même cétone quel que soit l'agent de condensation utilisé.

d'ester α -éthylénique. Les produits de duplication de la cétone ne se formaient pas ou se séparaient aisément, car ils se trouvaient dans la fraction de queue.

Nous avons rassemblé dans le *tableau IX* les constantes de nos hydroxyesters purs (*) ainsi que les rendements obtenus en les comparant, le cas échéant, à ceux signalés dans la littérature pour les hydroxyesters d'éthyle ou de méthyle préparés par condensation de Reformatsky.

Ces quelques exemples montrent que la condensation de l'acétate de tertiotbutyle sur les cétones aliphatiques, ou les aldéhydes à longue chaîne, en présence de chlorure d'isopropylmagnésium, constitue une bonne méthode de préparation des β -hydroxyesters aliphatiques de tertiotbutyle.

Le procédé mis au point présente sur la synthèse de Reformatsky « R — CO — R' + BrCH₂ — COOC₂H₅ », les avantages suivants :

1^o D'une réalisation beaucoup plus rapide et aisée, il évite à la fois la préparation et l'élimination finale des dérivés halogénés.

2^o Il donne des rendements plus reproductibles et généralement supérieurs. Pour deux condensations seulement, avec la pentanone-3 et avec l'heptanal, nos valeurs sont inférieures à celles de la littérature. Encore faut-il souligner que les pourcentages dont nous avons fait état représentent les rendements en *produits purs* (hydroxyester + ester éthylénique dans certains cas), rendements calculés par rapport à la quantité de cétone ou d'aldéhyde introduits.

3^o Il permet d'obtenir facilement des produits d'une grande pureté et ceci pour deux raisons :

— L'absence de composés halogénés dans le milieu réactionnel limite considérablement les réactions secondaires de déshydratation et de polymérisation qui se produisent toujours lors de la condensation de Reformatsky.

— Les hydroxyesters de tertiotbutyle étant particulièrement stables en présence des bases, il est possible de les débarrasser de certaines impuretés (cétols par exemple), en les soumettant à l'action d'une solution alcaline, dans les conditions que nous avons précisées.

D'autre part, les méthodes de préparation des β -hydroxyacides et des acides éthyléniques, à partir des hydroxyesters de tertiotbutyle sont faciles à réaliser et donnent d'excellents rendements, comme nous le montrons dans le chapitre suivant.

(*) Cette partie de notre travail a dû être résumée succinctement pour l'impression.

CHAPITRE IV

Propriétés physiques et chimiques des β -hydroxyesters aliphatiques de tertiobutyle.

I. — *Etat physique et stabilité.*

Les composés dont nous avons donné les constantes dans le précédent tableau se présentent comme des liquides incolores assez mobiles, dont l'odeur douceâtre agréable rappelle faiblement celle de la cétone d'origine.

Ils ne peuvent être rectifiés à pression ordinaire sans décomposition, mais on a vu qu'ils se distillent facilement sous un vide suffisant (5 à 1 mm de mercure). Au cours de la distillation, on n'observe généralement pas de coupure, mais une déshydratation spontanée s'amorce parfois, le phénomène étant particulièrement accentué avec les corps qui portent un ou deux substituants isobutyle en position 3 (diméthyl-3,5 hexanol-3 oate de tertiobutyle et méthyl-5 isobutyl-3 hexanol-3 oate de tertiobutyle, par exemple).

II. — *Critères de pureté.*

Pour vérifier la qualité des hydroxyesters préparés, nous n'avons pas seulement examiné leur composition centésimale et la valeur de leur réfraction moléculaire ; nous nous sommes encore assurée qu'ils remplissaient les trois conditions suivantes, garantissant une pureté rigoureuse :

a) *test négatif au perchlorure de fer*, indiquant l'absence, dans le produit étudié, de trace de β -cétoester, et plus généralement, de tout composé énolique ;

b) *test négatif avec le brome*, dans les conditions expérimentales précédemment définies, ce qui exclut la présence de toute double liaison non conjuguée ;

c) *spectre d'absorption ultraviolet, montrant :*

— une absence complète de bande dans tout le domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 225 m μ , ce qui prouve que l'hydroxyester ne contient pas de composé cétonique ;

— une intensité d'absorption à 220 m μ , ne dépassant pas la valeur de 200, ce qui permet d'affirmer que la quantité d'ester α -éthylénique présente est inférieure à 1 p. 100.

III. — Propriétés chimiques.

C'est la nature *tertiaire* de leur groupement alcoxyle qui conditionne essentiellement la réactivité des hydroxyesters de tertiobutyle et explique les différences de comportement entre ces composés et les hydroxyesters d'alcool primaire ou secondaire.

Les propriétés chimiques des *hydroxyesters d'éthyle* sont assez bien connues. Kon et Nargund (⁴¹) ont étudié systématiquement les réactions de déshydratation, Ivanoff et ses collaborateurs la coupure par les bases (⁴⁹) (⁵⁰) (⁵¹). Plus récemment, J. Colonge et D. Joly (¹⁸) (⁴²) ont déterminé à nouveau les meilleures conditions expérimentales de déshydratation et de saponification.

Il résulte de l'ensemble de ces travaux que :

— ces composés sont saponifiés facilement par les solutions aqueuses concentrées de soude ou de potasse à température ordinaire, sans qu'il y ait déshydratation de la fonction alcool : méthode de Blaise et Hermann (⁵³), modifiée par J. Colonge, conduisant aux hydroxyacides avec de bons rendements,

— ils peuvent être déshydratés par un grand nombre d'agents dont les principaux sont l'anhydride phosphorique dans le benzène bouillant, le trichlorure de phosphore, le chlorure de thionyle dans la pyridine, l'iode. Au cours de ces déshydratations, il ne se produit pas d'hydrolyse et l'on obtient généralement un mélange des esters α et β -éthyléniques,

— une hydrolyse acide de la fonction ester semble pouvoir être réalisée sans déshydratation de la fonction alcool, au moyen de l'acide chlorhydrique concentré. Ivanoff (⁵¹) a utilisé ce procédé pour la préparation d'hydroxyacides, mais n'a malheureusement pas précisé son mode opératoire exact.

Nous avons constaté que les *hydroxyesters de tertiobutyle* se comportent de manière toute différente :

— ils résistent remarquablement à la saponification par les bases,
— inversement, leur fonction ester est hydrolysée avec une grande facilité par les agents acides, mais la réaction s'accompagne presque toujours d'une déshydratation de la fonction alcool.

On peut donc préparer sans difficulté, en une seule étape, les acides éthyléniques à partir des hydroxyesters de tertiobutyle, mais l'obtention des esters éthyléniques, ainsi que celle des hydroxyacides, est assez

(⁴⁹) D. IVANOFF et M. I. NICOLOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 1337.

(⁵⁰) D. IVANOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 321.

(⁵¹) D. IVANOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, **7**, 569.

(⁵²) J. COLONGE, *Thèse Université Lyon*, 1934.

(⁵³) BLAISE et HERMANN, *Ann. Chim.*, 1910 [20], **8**, 188.

délicate. Nous avons cependant réussi, dans chaque cas, à mettre au point une méthode satisfaisante. Nous donnons brièvement les résultats de nos principales expériences.

A) ESSAIS DE SAPONIFICATION PAR LES BASES. — *Action d'une solution aqueuse de soude à 30 p. 100 à température ambiante (d'après la méthode de Colonge).*

On agite 0,2 mole d'hydroxyester de tertiobutyle avec 50 cm³ d'eau distillée et 25 cm³ de lessive de soude à 30 p. 100, pendant 5 heures à température ambiante. Après avoir laissé reposer le mélange pendant 12 heures, on acidifie par de l'acide sulfurique à 30 p. 100, extrait à l'éther et sèche les fractions éthérrées sur sulfate de magnésium. Après avoir chassé le solvant, on distille le résidu sous vide.

En soumettant chacun de nos composés à ce traitement, nous avons toujours récupéré 90 à 98 p. 100 du corps initial, ce qui montre que la résistance des hydroxyesters de tertiobutyle à cette méthode de saponification est totale et générale. Cette propriété permet d'ailleurs de les débarrasser du β-cétol qu'ils peuvent contenir.

Les essais de saponification effectués dans d'autres conditions opératoires :

— action d'une lessive de soude à 30 p. 100, à l'ébullition pendant 30 minutes ;

— action d'une solution aqueuse ou alcoolique de soude à 60 p. 100, soit à température ambiante, soit à zéro degré, pendant une période allant d'une demi-heure à 3 heures,

nous ont toujours donné des réactions complexes (saponification partielle, déshydratation, coupure, etc.) et parfois des résines indistillables.

B) ESSAIS D'HYDROLYSE EN MILIEU ACIDE. — 1^o *Hydrolyse avec déshydratation. Préparation des acides éthyléniques.* — Hauser et Puterbaugh (26) ont proposé plusieurs méthodes qui leur ont donné de plus ou moins bons rendements. Nous avons appliqué deux de leurs procédés :

— *Méthode à l'acide sulfurique concentré à froid :*

On verse lentement 1,5 g d'hydroxyester dans 5 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidi dans la glace. On maintient le mélange réactionnel à zéro degré pendant 10 minutes en l'agitant vivement, puis on verse lentement le liquide sur de la glace pilée, et extrait à l'éther.

D'une manière générale, cette technique n'est pas pratique, car elle ne peut être réalisée sur de grosses quantités de produit. D'ailleurs, elle ne nous a donné de bons résultats qu'avec un seul hydroxyester

aliphatique : le méthyl- β butanol- β oate de tertiobutyle, à partir duquel nous avons obtenu 50 p. 100 d'acide β - β -diméthylacrylique :



Dans tous les autres cas, nous avons abouti à des mélanges complexes d'acides éthyléniques et de lactones, à côté de quantités importantes de résines.

— *Méthode à l'acide chlorhydrique concentré, à chaud, dans le dioxanne :*

10 g d'hydroxyester sont mis à bouillir à reflux pendant 1,30 h avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 80 cm³ de dioxanne. On laisse refroidir le mélange, sépare la couche dioxannique et extrait deux fois la couche acide au dioxanne. Quand on a chassé le solvant, sous vide léger, on rectifie le résidu sous vide poussé.

La manipulation peut être effectuée sans inconvénient sur des quantités d'hydroxyesters beaucoup plus importantes, allant jusqu'à 250 g.

Ce procédé fournit d'excellents rendements en acide éthylénique ; on obtient presque toujours un mélange des formes α - β et β - γ . Dans le présent travail, nous n'avons pas cherché à séparer les isomères purs, ni à déterminer les pourcentages des constituants à l'équilibre.

Nous décrivons simplement, à titre d'exemple, la déshydratation du méthyl- β nonanol- β oate de tertiobutyle :

A partir de 50 g d'hydroxyester, nous avons séparé 26 g (75 p. 100) du mélange des acides α et β -éthyléniques.

$$E_{b_1} = 113-115^\circ; n_D^{25} = 1,4575; \lambda_{\max} = 218,5 \text{ m}\mu; \epsilon = 6\,500.$$

Dans ce cas particulier, nous avons pu établir la composition du mélange grâce à un récent travail de Cason et Sumrell (32), qui ont étudié systématiquement les réactions du méthyl- β nonanol- β oate d'éthyle. Ces auteurs ont essayé de séparer les différents isomères des acides et des esters éthyléniques correspondants, et déterminé avec précision leurs constantes et leur spectre ultraviolet. Ils donnent ainsi pour l'acide α -éthylénique : $\text{C}_6\text{H}_{13} — \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} — \text{COOH}$:

$$E_{b_1} = 113-114^\circ; n_D^{25} = 1,4648; \lambda_{\max}^{\text{alcool}} = 219 \text{ m}\mu; \epsilon = 12\,070.$$

D'après cette valeur du coefficient d'extinction moléculaire, on peut admettre que le mélange que nous avons obtenu contient de 50 à 54 p. 100 (*) d'isomère conjugué. Cette valeur est confirmée par le dosage de double liaison simple (méthode au brome), qui donne 48 p. 100 d'isomère non conjugué.

(54) BEILSTEIN, 2 (2^e supplément), 192.

(*) Suivant que l'on estime de 0 à 1 000 l'absorption propre de l'isomère β - γ à 219 m μ .

2^o Hydrolyse sans déshydratation. Préparation des β -hydroxyacides. — Jusqu'ici, l'hydrolyse sans déshydratation des β -hydroxyesters de tertiobutyle n'avait pu être réalisée. Hauser et Puterbaugh (26) l'ont tentée sans succès. Nous nous sommes, à notre tour, particulièrement attachée à ce problème, car nous désirions caractériser nos hydroxyesters nouveaux au moyen des hydroxyacides correspondants, composés stables, souvent cristallisés et ne donnant pas lieu à des phénomènes d'isomérie comme les acides éthyléniques.

Après de nombreux essais infructueux (notamment avec l'acide chlorhydrique gazeux dans le méthanol), nous avons réussi à mettre au point une méthode d'hydrolyse aisée qui nous a donné d'excellents rendements en hydroxyacides. Comme pour la préparation des acides éthyléniques, on utilise l'acide chlorhydrique, mais on évite la déshydratation en utilisant des concentrations d'acide différentes, une période de chauffage strictement limitée à 15 minutes, et des conditions d'extraction rigoureusement définies.

Description de la méthode :

10 g d'hydroxyester pur, ne contenant pas d'ester éthylénique, sont chauffés à reflux, pendant 15 minutes, avec 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 50 cm³ de dioxane. On refroidit rapidement le ballon dans l'eau glacée, et on verse le mélange réactionnel dans un décanteur.

On ajoute 50 cm³ d'eau distillée et 100 cm³ d'éther, agite vivement et décante la couche éthérée. La couche eau-dioxane est extraite à nouveau trois fois, avec des portions de 25 cm³ d'éther. On réunit les extraits éthérés et on les lave trois fois à l'eau distillée. On sèche soigneusement sur sulfate de magnésium puis on chasse l'éther à froid, sous vide.

Lorsque tout le solvant a disparu, on obtient un liquide sirupeux qu'on soumet soit à une cristallisation, soit à une distillation fractionnée sous grand vide.

Séparation des hydroxyacides cristallisés. — Le plus souvent, la cristallisation ne s'amorce pas d'elle-même. On peut la déclencher de la manière suivante :

Le ballon contenant l'hydroxyacide est maintenu pendant une demi-heure dans la neige carbonique. Au bout de ce temps, on ajoute rapidement 25 cm³ d'éther de pétrole (35-50°) et malaxe la masse gommeuse qui s'est formée. L'hydroxyacide précipite instantanément, car il est très peu soluble dans l'éther de pétrole. On le sépare par filtration et on n'a plus qu'à le recristalliser dans le mélange « alcool éthylique-éther de pétrole ».

Distillation des hydroxyacides liquides. — Dans la littérature, les hydroxyacides liquides, préparés par saponification des hydroxyesters d'éthyle ou par oxydation des dialcoyléthynylcarbinols, sont souvent décrits comme des huiles indistillables et leurs constantes ne sont pas données.

Nous avons cependant constaté que ces composés sont en général parfaitement distillables sous grand vide, à condition d'utiliser une colonne Vigreux courte, munie d'un chauffage compensateur.

Nous n'avons rencontré de difficultés que dans les cas :

— du diméthyl-3,5 hexanol-3 oïque :



qui s'est partiellement déshydraté (le spectre du composé indique la présence de 7 p. 100 d'acide α -éthylénique dans l'hydroxyacide)

— et du méthyl-5 isobutyl-3 hexanol-3 oïque :



qui s'est bien formé par hydrolyse de l'hydroxyester correspondant, mais s'est coupé au cours de la distillation.

On remarque une fois de plus l'instabilité des composés contenant des groupements isobutylique.

Nous avons rassemblé dans le tableau X les rendements obtenus et les constantes des hydroxyacides que nous comparons, le cas échéant, aux valeurs données dans la littérature.

C) ESSAIS DE DÉSHYDRATATION SANS HYDROLYSE. PRÉPARATION DES ESTERS ÉTHYLÉNIQUES. — La plupart des agents de déshydratation utilisés pour les hydroxyesters d'éthyle (P_2O_5 , PCl_3 , I_2) ne peuvent être employés, car ils provoquent en même temps l'hydrolyse et conduisent avec de moins bons rendements que l'acide chlorhydrique au mélange des acides α et β -éthyléniques.

Par exemple, dans un essai de déshydratation par l'iode du méthyl-3 nonanol-3 oate de tertiobutyle, nous avons obtenu 58 p. 100 d'un mélange d'acides, un peu plus riche en isomère α - β que le mélange préparé par action de HCl .

Conformément à une observation de Hauser et Puterbaugh, nous avons finalement établi que le seul procédé avantageux pour la préparation des esters éthyléniques de tertiobutyle est encore la méthode de déshydratation de Darzens (55), par le chlorure de thionyle dans la pyridine. Nous réalisons l'opération de la manière suivante :

Dans un ballon à trois voies de 500 cm³, muni d'un agitateur à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un bon réfrigérant descendant, on place 75 cm³ de benzène rigoureusement anhydre, 0,2 mole (16 g) de pyridine et 0,2 mole (24 g) de chlorure de thionyle fraîchement distillés. En agitant vivement le mélange, on introduit goutte à goutte, par l'ampoule à brome, 0,1 mole d'hydroxyester dissous dans 35 cm³ de benzène anhydre. Le liquide

(55) DARZENS, C. R. Acad. Sci., 1911, 152, 1601.

TABLEAU X. — β -hydroxyacides $R \gtreqless COH - CH_2 - COOH$.

R	R'	Eb ou F °C	n_D^{25}	R. M.		H. P. 100		Rdt p. 100	Littérature
				Obs.	calc.	Obs.	calc.		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Eb ₁ =88°	1,4382	1,077	—	28,76 28,35	50,71 50,85	—	Eb ₁₂ =162° ; $n_D^{20}=1,5081$; $d_4^{20}=0,938$ ⁽¹⁾ . (es constantes qui donnent une R. M. calc. de 37,52 paraissent très improbables.
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	F=38°	—	—	—	—	57,64 57,53	—	—
C ₆ H ₅	iC ₃ H ₇	Eb ₁ =93-94°	1,4500	1,049	37,41	57,38	9,61	—	—
C ₆ H ₅	C ₃ H ₇	Eb ₂ =132-133°	1,4531	1,026	37,59	57,53	9,59	—	Sirup indistillable ⁽⁴⁾ .
C ₆ H ₅	iC ₄ H ₉	Eb _{1,2} =106-107°	1,4462	1,005	42,16 42,21	60,24 60,00	10,23 10,00	—	—
C ₆ H ₅	sC ₄ H ₉	Eb _{1,2} =117-118°	1,4530	1,027	42,46	60,24	10,33	—	—
C ₆ H ₅	F=76°	—	—	—	42,21	60,00	10,00	—	Sirup indistillable ⁽⁵⁾ .
C ₆ H ₇	Eb _{1,2} =137-138°	1,4498	0,998	—	42,11 42,21	59,82 60,00	10,01 10,00	—	—
C ₆ H ₈	Eb ₁ =140-141°	1,4498	0,980	—	—	60,12	10,06	70	F=75-76° ⁽⁶⁾ . F=77° ⁽⁹⁾ .
C ₆ H ₅	H	F=58-59°	—	—	—	62,34 62,07	10,36 10,35	73	F=48-51° ⁽¹²⁾ . $n_D^{22}=1,4514$ ⁽¹¹⁾ . F=58,5-59° ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ . F=61° ⁽¹⁵⁾ .

⁽¹⁾ A. M. GAKHOVSKY, Chem. Research Inst. Tiflis, *Sovetskaya Rossiya*, 1930, **1**, 109.

⁽²⁾ M. S. NEWMANN et R. ROSEN, *J. Org. Chem.*, 1941, **9**, 221.

⁽³⁾ W. SUNG, *Ann. Chim.*, 1924 [10], **1**, 402.

⁽⁴⁾ L. FLEISCH et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3266.

⁽⁵⁾ J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 730.

⁽⁶⁾ C. BROOKS et HUMPHREY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 838.

⁽⁷⁾ M. SKOGH, *Acta Chem. Scand.*, 1952, **6**, 809.

⁽⁸⁾ J. HAULER et BROCHET, *C. R. Acad. Sci.*, 1910, **150**, 500.

⁽⁹⁾ GENDIN, *J. Prakt. Chem.*, 1898 [2], **57**, 110.

s'échauffe fortement, vire au jaune, puis au brun. Une résine noirâtre se dépose sur les parois du ballon. Lorsque tout l'hydroxyester est introduit, on cesse l'agitation et on laisse reposer le mélange pendant 3 heures à température ambiante. On verse ensuite le liquide sur de la glace pilée, ajoute 20 cm³ de solution de soude aqueuse 5 N et décante. La couche benzénique est lavée deux fois avec une solution d'acide chlorhydrique 5 N, puis avec une solution saturée de bicarbonate de soude et finalement à l'eau distillée jusqu'à neutralité rigoureuse. On sèche sur carbonate de potassium, chasse le benzène au bain-marie sous vide léger. Après avoir ajouté au liquide restant une trace de magnésie, on fractionne sur une forte colonne remplie d'hélices de Fenske.

Exemple. — A partir de 25 g de méthyl-3 nonanol-3 oate de tertio-butyle, nous avons obtenu 11,5 g (50 p. 100) du mélange des esters éthyléniques, que nous avons séparé en trois fractions, dont nous avons déterminé la composition par spectre ultraviolet et titration au brome.

Fr.	Eb ₅ °C	n _D ²⁵	ε _{λ=218 mμ}	Isomère α-β p. 100	Isomère β-γ p. 100
1	88-90	1,4368	4 100	22-28	—
2	90-93	1,4390	5 500	33-38	63
3	93-94	1,4410	6 700	42-46	51

Les constantes données par Cason et Sumrell (32) pour les deux esters éthyléniques d'éthyle correspondants sont les suivantes :

— méthyl-3 nonène-2 oate d'éthyle : Eb₅ = 104-105° ; n_D² = 1,4490 ; λ_{max}^{alcool} = 219 mμ ; ε = 14 500 ;

— méthyl-3 nonène-3 oate d'éthyle : Eb₅ = 94-94°5 ; n_D²⁵ = 1,4357 ; ε₂₁₉ = 1 140.

IV. — Interprétation du comportement chimique des β-hydroxyesters de tertiobutyle : mécanisme d'hydrolyse.

La résistance à la saponification par les bases et la facilité d'hydrolyse par les acides ne sont pas des propriétés spécifiques des esters de tertiobutyle β-hydroxylés. Comme l'ont montré un certain nombre de travaux récents, ces propriétés sont communes à tous les esters d'alcool tertiaire et peuvent s'expliquer par la structure ramifiée du radical alcoxyle qui impose à cette classe de composés un mécanisme réactionnel particulier.

En 1941, Day et Ingold (56) ont fait une étude d'ensemble sur les mécanismes d'hydrolyse des esters en milieu alcalin, acide et neutre.

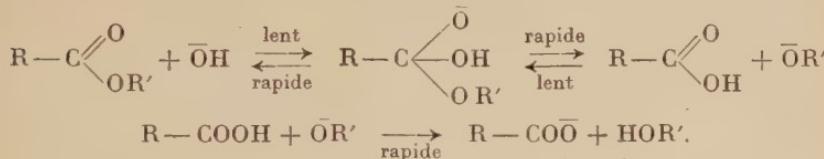
(56) J. N. E. DAY et C. K. INGOLD, *Trans. Faraday Soc.*, 1941, 37, 686.

Se basant sur des déductions théoriques, sans preuves expérimentales à l'appui, ils ont proposé un schéma réactionnel capable d'expliquer le processus d'hydrolyse acide des esters d'alcool tertiaire.

Au même moment, et indépendamment du travail de Day et Ingold, Cohen et Schneider (57) (58), à l'aide de données expérimentales sur l'alcoolysis des esters de tertiobutyle, ont adopté le même schéma réactionnel, étayé, par la suite, par une étude cinétique de Altschul (59).

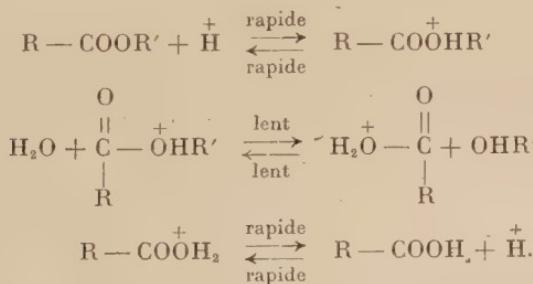
De l'ensemble de ces travaux, nous pouvons dégager les idées essentielles concernant les mécanismes d'hydrolyse des esters.

1^o L'hydrolyse d'un ester de structure quelconque, sous l'influence des ions hydroxyle en milieu aqueux, peut être considérée comme un processus bimoléculaire, dans lequel l'espèce chimique réagissante est la molécule neutre d'ester R — COOR', et qui implique la rupture de la liaison entre le groupement acidyle et le groupe alcoxyle : R — CO — OR'



Mécanisme (I)

2^o L'hydrolyse des esters d'alcool primaire et secondaire sous l'influence des acides forts, en milieu aqueux ou alcoolique, ou dans certains solvants, tels que l'acétone, peut être considérée également comme un processus bimoléculaire impliquant la rupture de la liaison « acidyle-alcoxyle », mais dans lequel l'espèce chimique réagissante est l'ion oxonium R — COOH⁺R', formé préalablement par addition d'un proton sur la molécule d'ester :



Mécanisme (II)

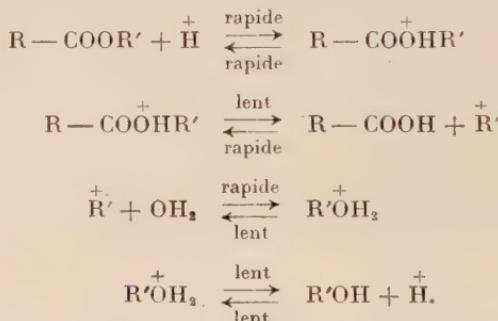
(57) S. G. COHEN et A. SCHNEIDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3382.

(58) S. G. COHEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1395.

(59) R. ALTSCHUL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2605.

Comme tous les processus bimoléculaires, ces deux types de réactions sont très sensibles à l'empêchement stérique, ce qui explique que l'hydrolyse basique des esters d'alcool tertiaire soit particulièrement difficile à réaliser, et permet de supposer que l'hydrolyse des mêmes esters en milieu acide se produit selon un schéma différent de celui du mécanisme II.

3^o On admet que cette hydrolyse acide se déroule suivant un processus monomoléculaire, dans lequel l'espèce chimique réagissante est toujours l'ion oxonium R—CO⁺OH[−], mais qui implique cette fois la rupture de la liaison entre le groupe carboxyle et le groupe alcoyle :



Mécanisme (III)

Pour l'hydrolyse des β -hydroxyesters de tertiobutyle, par l'acide chlorhydrique concentré dans le dioxane et d'après la technique que nous avons mise au point, nous pouvons supposer un mécanisme analogue.

CHAPITRE V

Condensations de l'acétate de tertiobutyle avec des cétones aromatiques et cyclaniques.

Dans le présent travail, nous nous bornons à étudier ces réactions avec trois cétones simples : la *benzophénone*, l'*acétophénone* et la *cyclohexanone*.

Comme nous l'avons signalé, Sisido, Nozaki et Kurihara (27) ont déjà condensé la benzophénone et l'acétophénone avec l'acétate de tertiobutyle au moyen du bromure de diéthyaminomagnésium. Hauser et Puterbaugh (26) ont fixé le même ester sur l'acétophénone et la cyclohexanone en présence d'amidure de lithium (*tableau VIII*, chap. Ier).

Nous avons examiné comment s'orientent ces mêmes réactions lorsqu'on utilise le chlorure d'isopropylmagnésium comme agent condensant. Après avoir comparé nos résultats avec ceux des auteurs précités, nous nous sommes efforcée d'expliquer les divergences observées. Nous donnons un résumé très bref de ce chapitre dont les détails expérimentaux sont publiés par ailleurs (60).

I. — Condensations de la benzophénone

Le procédé que nous avons mis au point pour les cétones aliphatiques donne, sans modification, 70 p. 100 de *diphényl-3,3 propanol-3 oate de tertiobutyle* : $(C_6H_5)_2COH - CH_2 - COOC(CH_3)_3$. $F = 93^\circ$ (longues aiguilles blanches).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,18 ; H, 7,57. — *Calc.* : C, 76,48 ; H, 7,43.

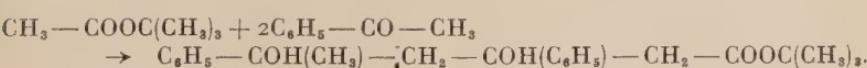
Par contre, la technique « en une seule étape » utilisée par Sisido, Nozaki et Kurihara (27) ne permet pas, en effet, d'effectuer la condensation β -hydroxycarbonylique. Avec le chlorure d'isopropylmagnésium on obtient seulement un mélange d'acétylacétate de tertiobutyle, de benzhydrol et de cétone récupérée, alors que le bromure de diéthylaminomagnésium, dans les mêmes conditions opératoires, fournit 91 p. 100 d' β -hydroxyester.

Étant donné le succès de notre propre technique « en deux étapes », la différence de comportement des deux réactifs de Grignard n'est pas imputable à des facteurs structuraux, comme le pensent les auteurs japonais. A notre avis elle provient simplement d'une différence de solubilité dans l'éther des complexes formés entre les deux types d'agents magnésiens et la benzophénone.

II. — Condensations de l'acétophénone et de la cyclohexanone.

Elles donnent des résultats parallèles assez complexes. Quel que soit le mode opératoire adopté, le produit principal de la réaction est un ester β,δ -dihydroxylé résultant de la fixation de l'acétate de tertio-butyle sur le groupe carbonyle du β -cétol de duplication de la cétone associée.

Par exemple :



Le β -hydroxyester constitue un produit secondaire dont le pourcentage est faible quand on réalise l'opération en une seule étape et devient

(60) Y. MARONI-BARNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 581.

TABLEAU XI

Cétone condensée	Produits obtenus	Eb ou F °C	n_{D}^{25}	R. M.	H. p. 100		Rdt p. 100 (a) (b)
					C. p. 100 Obs. calc.	H. p. 100 Obs. calc.	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COH}-\text{CH}_2-\text{COOR}$ ⁽¹⁾	Eb ₁ = 100-101°	1,4858	70,98 71,19	8,54 8,47	26 traces	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COH}-\text{CH}_2-\text{COH}-\text{CH}_2-\text{COOR}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	F = 103°	—	66,53 66,43	74,03 74,14	60 80	
		Eb ₂ = 88-89°	1,4510	58,61 58,59	67,35 67,29	43 traces	
		F = 111-112°	—	—	60,99 60,76	8,90 8,86	16 50

(a) Condensation en deux étapes ; (b) Condensation en une étape.

⁽¹⁾ R = C(CH₃)₂.⁽²⁾ Eb_{as} = 148-152°^(2').⁽³⁾ Eb₁₇ = 132-135°⁽²⁸⁾.

plus important lorsqu'on effectue l'opération en deux phases. Les rendements et les constantes des différents corps obtenus figurent dans le tableau XI.

La formation d'ester β,δ -dihydroxylé dans la condensation d'un ester avec une cétone est signalée pour la première fois. L'amidure de lithium ou le bromure de diéthylaminomagnésium ne provoquant pas la même réaction celle-ci semble due à l'action spécifique du chlorure d'isopropylmagnésium.

Quand cet agent réagit sur le mélange de cétone et d'ester, l'acétophénone ou la cyclohexanone s'ionisent beaucoup plus rapidement que l'acétate de tertiobutyle. Les deux cétones ayant, d'autre part, un groupe carbonyle très réactif, la duplication se produit immédiatement et le céton formé conserve un C = O assez réactif pour que l'anion énolate de l'ester se fixe sur lui.

Lorsqu'on réalise la condensation en deux étapes la formation d'ester β,δ -dihydroxylé paraît au premier abord assez inattendue. Elle peut s'expliquer toutefois si on admet que l'ionisation de la molécule de cétone se produit sous l'influence du dérivé chloromagnésien de l'ester suivant le mécanisme « d'échange métal-hydrogène » (25).

Sous l'influence du bromure de diéthylaminomagnésium les phénomènes d'ionisation et de duplication de la cétone peuvent avoir lieu de la même manière qu'avec le chlorure d'isopropylmagnésium (52). Mais en présence de la diéthylamine subsistant dans le milieu le céton se recoupe vraisemblablement avant que l'ester ait pu se condenser sur lui.

Pour la réaction en deux étapes réalisée en présence d'amidure de lithium par Hauser et Puterbaugh (26) ces auteurs ont montré que le phénomène d'échange métal-hydrogène ne se produit pratiquement pas dans l'éther à l'ébullition.

Dans les deux cas précédents il paraît donc normal que l'équilibre soit en faveur du β -hydroxyester alors que le chlorure d'isopropylmagnésium qui provoque le phénomène d'échange et ne laisse pas subsister d'espèce basique dans le milieu conduit la réaction jusqu'au stade de l'ester β,δ -dihydroxylé.

CHAPITRE VI

Discussion du mécanisme réactionnel.

Après avoir montré expérimentalement, dans les précédents chapitres, le caractère très général de la condensation nucléophile entre l'acétate de tertiobutyle et les molécules cétoniques, sous l'influence du chlorure d'isopropylmagnésium, nous avons cherché à pénétrer d'une manière un peu plus précise le mécanisme de cette réaction.

Il est possible d'interpréter le déroulement des phénomènes en faisant appel à deux processus réactionnels différents :

- 1^o Un processus purement ionique.
- 2^o Un processus impliquant la formation de complexes de coordination entre le cation métallique et les molécules carbonylées.

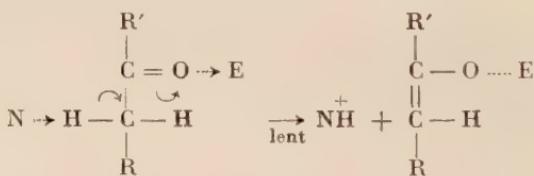
Nous exposerons succinctement la manière dont nous concevons ces deux mécanismes.

I. — Mécanisme ionique.

Il a été clairement établi (⁶¹) qu'une condensation β -hydroxy-carbonylique, effectuée en milieu aqueux ou anhydre, sous l'influence d'une base minérale ou organique, se déroule selon un processus ionique en deux étapes.

Dans la première phase de la réaction, l'énolisation de la molécule associante, R—CH₂—CO—R' () a lieu suivant un mécanisme de catalyse « acide-base » généralisée (⁶²).*

Un réactif nucléophile N et un réactif électrophile E étant présents dans le milieu (**), il se produit une attaque de la molécule carbonylée par ces deux réactifs, vraisemblablement suivant un phénomène de « déplacement simultané », ou « push-pull » :



Selon la nature du réactif électrophile E, on peut avoir formation, dans la phase finale :

- O
- soit d'un ion énolate : R—CH=C—R' ;
- soit d'un énol : R—CH=C(OH)—R', si E est susceptible de céder un proton ;

(⁶¹) P. D. BARTLETT, *Organic Chemistry*, 1953, 3, 102.

(*) R' étant un hydrogène, un radical alcoyle ou un groupe alcoxyle.

(⁶²) G. G. SWAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4578.

(**) N et E peuvent provenir soit de l'agent de condensation, soit du solvant. N peut être une molécule nucléophile neutre ou un anion quelconque : H₂O, OH⁻, C₂H₅O⁻, etc.

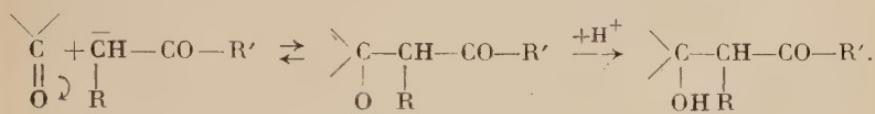
E peut être une molécule électrophile neutre ou un cation quelconque : H₃O, H₃O⁺, Na⁺, etc.

— soit d'un énolate métallique : $R - CH = C(OM) - R'$, si E représente un cation capable de former une liaison covalente avec l'oxygène. Quoi qu'il en soit, l'ion mésomère « carbéniate-énolate » :



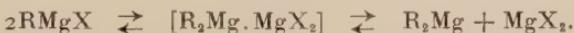
apparaît dans cette première phase de la réaction, soit par formation directe, soit par dissociation d'un énolate ou d'un énol.

Dans la deuxième étape de la réaction, cet ion se condense sur le groupement carbonyle polarisé de la molécule associante, aldéhydique ou cétonique :

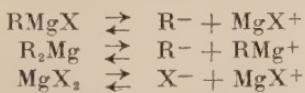


Comme nous allons le montrer, il est parfaitement possible d'expliquer la condensation de l'acétate de tertiobutyle sur les molécules cétones en faisant appel à ce mécanisme général, bien que l'agent de condensation ne soit plus une base organique, au sens restreint du mot, mais un halogénure d'alcoylmagnésium.

A) ÉNOLISATION DE L'ACÉTATE DE TERTIOBUTYLE PAR LE CHLORURE D'ISOPROPYLMAGNÉSIUM. — On sait qu'un composé organomagnésien, dissous dans un solvant organique, existe sous différentes formes, dans un état d'équilibre qui, réduit à sa plus simple expression (*), peut être représenté par l'équation de Schlenk (⁶³) (⁶⁴) :



Par ailleurs, dès 1912 (⁶⁵), on a remarqué que les solutions éthérées des réactifs de Grignard présentent une conductibilité électrique faible mais certaine. Plus tard, les nombreux travaux d'Evans et ses collaborateurs (1934-1942) (⁶⁶) ont établi que, dans l'éther, les constituants de l'équilibre de Schlenk sont capables d'ionisation selon les schémas simplifiés :



(*) Sans tenir compte, en particulier, de l'association possible avec le solvant.

(⁶³) W. SCHLENK et W. SCHLENK JR., *Ber.*, 1929, **62** B, 920.

(⁶⁴) J. G. ASTON et S. A. BERNHARD, *Nature*, 1950, **165**, 485.

(⁶⁵) JOLIBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1912, **155**, 353.

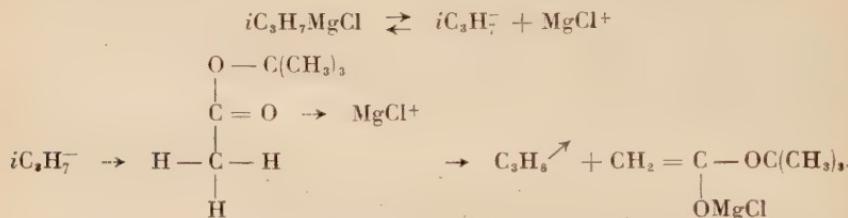
(⁶⁶) W. V. EVANS et R. PEARSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2865.

Au sens de Lewis, les espèces moléculaires et ioniques RMgX , R_2Mg , MgX_2 , MgX^+ et RMg^+ , existant dans le milieu sous des formes diversement coordonnées et solvatées, sont toutes des acides. De même, les espèces moléculaires ou ioniques ($\text{C}_2\text{H}_{5/2}\text{O}$, R^- , X^- , sont des bases.

La solution organomagnésienne contient donc tous les éléments susceptibles de provoquer l'énolisation d'une molécule carbonylée par le phénomène de catalyse « acide-base » généralisée. Cette réaction devient prépondérante lorsque les structures des deux composés en présence empêchent l'addition « normale » du réactif de Grignard sur le groupement carbonyle.

C'est ce qui se produit avec le chlorure d'isopropylmagnésium et l'acétate de tertiobutyle.

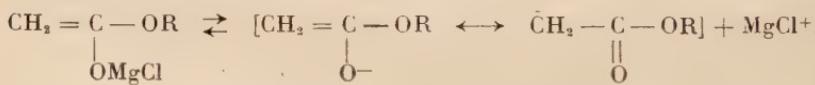
Nous choisissons, pour simplifier, l'un des réactifs acides possibles, MgCl^+ par exemple. Le plus probable des réactifs basiques impliqués dans le phénomène est $i\text{C}_3\text{H}_7^-$, puisqu'on observe un dégagement quantitatif de propane au cours de la réaction, qu'on peut donc représenter par les équations :



Ce mécanisme réactionnel est en accord avec celui que proposent Arnold, Bank et Liggett (67) pour représenter l'énolisation de l'acétomésitylène par les réactifs de Grignard.

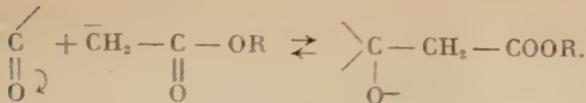
B) CONDENSATION DE L'ESTER IONISÉ SUR UN CARBONYLE CÉTONIQUE.

— La réaction s'explique sans difficulté, dans l'hypothèse du mécanisme ionique, en admettant simplement que l'éolate chloromagnésien, formé dans l'étape précédente, se trouve faiblement dissocié en solution éthérrée ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) :

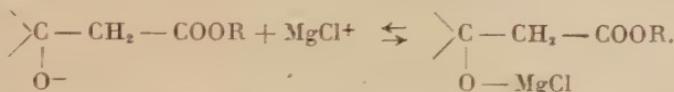


Lorsqu'on introduit une cétone dans le milieu, la condensation nucléophile se produit entre l'ion carbéniate-éolate et le groupement carbonyle polarisé exactement comme dans la condensation basique précédemment décrite :

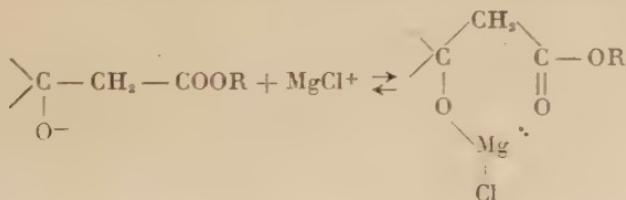
(67) R. T. ARNOLD, H. BANK et R. W. LIGGETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3444.



C) STABILISATION DE L'HYDROXYESTER. — Les ions MgCl^+ , présents dans le mélange réactionnel et doués de propriétés coordonnantes, interviennent enfin dans la dernière étape de la réaction pour empêcher la décomposition inverse de l'anion formé et déplacer ainsi l'équilibre en faveur de l'hydroxyester. Cette stabilisation peut se produire simplement par création d'une liaison covalente stable entre l'oxygène alcoolique et le magnésium :



Il est également possible de concevoir l'apparition, entre le métal et l'oxygène du groupement carbalcoyle, d'une coordination qui entraînerait la formation d'un chélate intramoléculaire, de stabilité renforcée :



L'intervention stabilisatrice d'un cation coordonnant apparaît indispensable dans la dernière étape de la réaction. C'est elle qui permet d'expliquer pourquoi la condensation entre l'acétate de tertiobutyle et les cétones se trouve couronnée de succès lorsque l'agent condensant est l'amidure de lithium, le chlorure d'isopropylmagnésium, ou le bromure de diéthylaminomagnésium, et pourquoi elle ne donne plus que de faibles rendements, ou paraît impossible, lorsqu'on utilise l'amidure, l'éthylate, l'hydrure de sodium, ou le tertiobutylate de potassium comme réactifs basiques.

Dans ce dernier cas, le cation est constitué par un métal alcalin peu coordonnant, incapable de stabiliser l'anion $\begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOR} \\ | \\ \text{O}^- \end{array}$.

Les faits expérimentaux sont donc compatibles avec l'hypothèse d'un processus purement ionique, qui a l'avantage de représenter par un mécanisme unique l'ensemble des phénomènes de β -hydroxycarbonylation, qu'ils aient lieu en milieu aqueux ou anhydre, sous l'influence d'une base libre ou d'un réactif organomagnésien.

Cependant, une dissociation du composé organométallique en ions n'est pas absolument indispensable pour rendre compte des faits observés. On peut concevoir un autre mécanisme dans lequel les processus fondamentaux de dissociation et d'énolisation, qui constituent la première étape de la réaction, et ceux de dissociation et de condensation constituant la deuxième étape, sont simultanés plutôt que consécutifs.

Un tel mécanisme, proposé par différents auteurs pour des réactions analogues à celle que nous étudions, fait intervenir les propriétés coordonnantes du cation métallique dès le début de la réaction. Il implique la formation de complexes de coordination entre ce cation et la molécule associative d'une part, la molécule associée d'autre part.

II. — Mécanisme par complexes.

A) ÉNOLISATION DE L'ESTER. — D'après la conception de Hauser, Saperstein et Shivers (3), elle se produirait par formation éphémère d'un pseudo-cycle à six chaînons dont le réarrangement conduirait directement à l'énolate (schéma I).

Lutz et Kiebler (68) ont expliqué de la même manière l'enolisation des γ -dicétones par les magnésiens.

Ce schéma a l'avantage de rendre compte des phénomènes d'enolisation provoqués par les réactifs de Grignard en milieu non ionisant (benzène, toluène).

B) CONDENSATION DE L'ÉNOLATE CHLOROMAGNÉSIEN SUR UNE MOLÉCULE CÉTONIQUE. — C'est encore à la formation d'un cycle à six chaînons qu'on peut faire appel pour représenter l'étape de condensation nucléophile (schéma II).

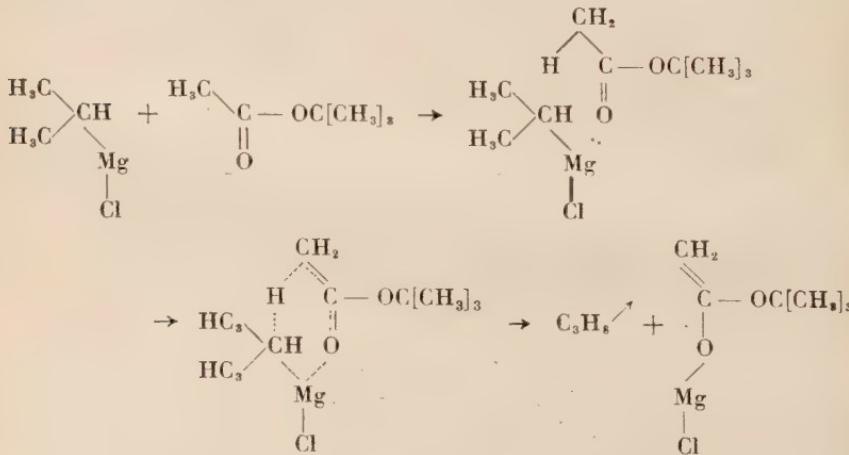


Schéma I

(68) R. E. LUTZ et C. J. KIBLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 360.

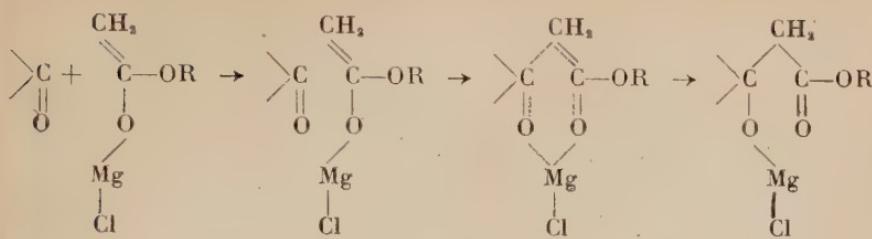


Schéma II

Hauser et Walker⁽¹¹⁾ ont proposé un schéma du même genre, pour représenter la condensation des esters aliphatiques sur eux-mêmes en présence de bromure de diéthylaminomagnésium. Il s'agit là d'une réaction de Claisen, mais les deux premières étapes sont identiques à celles de la condensation β -hydroxycarbonylique.

III. — *Conclusions.*

Dans l'état actuel de nos connaissances, il paraît difficile de choisir entre le mécanisme ionique et le mécanisme par complexes, pour représenter la formation d'hydroxyester par condensation de l'acétate de tertiobutyle sur les cétones, en présence de chlorure d'isopropylmagnésium, de bromure de diéthylaminomagnésium, ou d'amidure de lithium.

Il ne semble pas d'ailleurs que ce choix soit nécessaire, car les deux mécanismes ne sont pas en opposition ; ils représentent chacun un aspect différent d'un même phénomène. Rien n'empêche de concevoir une participation simultanée de ces deux processus au déroulement de la réaction, l'intervention plus ou moins importante de l'un ou de l'autre pouvant dépendre de facteurs complexes comme le pouvoir coordonnant du cation métallique, la nature du solvant, la constante diélectrique du milieu, la concentration.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Après avoir envisagé tous les types de réactions susceptibles de se produire dans l'action d'un composé organomagnésien sur un ester, nous en avons précisé l'orientation effective en fonction des structures de la molécule carboxylée et du réactif de Grignard. Dans certains cas nous avons mis en évidence un phénomène intéressant : la condensation de l'ester sur la cétone intermédiaire, conduisant à un β -hydroxyester.

C'est cette réaction hydroxycarbonylique particulière, très peu étudiée jusqu'à maintenant, que nous avons ensuite examinée, en

cherchant à préciser ses modalités d'application, son mécanisme et son intérêt comme méthode de préparation des esters β -hydroxylés.

Nous avons montré que la réaction peut être effectuée facilement si l'on choisit comme molécule associante un ester d'alcool tertiaire et comme agent condensant un halogénure d'isopropylmagnésium α -ramifié. Sous l'influence de ce dernier, l'ester subit une ionisation sélective, mais il se condense lentement sur lui-même, ce qui permet d'opérer en deux étapes successives et de faire varier à volonté la structure de la molécule associée.

Le déroulement de la condensation peut s'interpréter en faisant appel à un mécanisme ionique ou à un mécanisme par complexes de coordination, qui ne sont d'ailleurs pas opposés dans leur principe et peuvent se produire simultanément. Le pouvoir coordonnant du cation métallique joue un rôle important : il doit intervenir au moins dans la phase finale de la réaction pour stabiliser l'hydroxyester formé, mais son influence peut également se manifester dans les étapes intermédiaires.

Du point de vue pratique, nous avons étudié en détails la condensation de l'acétate de tertiobutyle sur des aldéhydes et des cétones saturés variés, en présence de chlorure d'isopropylmagnésium.

Nous avons mis au point une méthode de synthèse des hydroxyesters de tertiobutyle et, à partir de ces derniers, nous avons obtenu, avec d'excellents rendements, les acides et les esters éthyléniques aussi bien que les hydroxyacides.

Le procédé établi paraît être actuellement le plus aisé et le plus favorable pour l'obtention des esters β -hydroxylés aliphatiques et des composés dérivés. Il peut remplacer avantageusement la réaction classique de Reformatsky. D'autres agents récemment proposés pour la condensation de l'acétate de tertiobutyle sur les aldéhydes et les cétones (NH_2Li , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NMgBr}$) exigent une préparation plus longue ou plus délicate que le chlorure d'isopropylmagnésium, sans donner de meilleurs rendements.

Il est vrai qu'en série aromatique ou cyclanique, avec certaines cétones à carbonyle très réactif (acétophénone, cyclohexanone), l'amidure de lithium ou le bromure de diéthylaminomagnésium permettent d'obtenir plus facilement les hydroxyesters. Mais, dans ces cas, le chlorure d'isopropylmagnésium conduit à d'autres produits intéressants : des esters β,δ -dihydroxylés, décrits pour la première fois, et résultant de la condensation de l'ester sur le β -cétol de duplication de la cétone associée.

Le domaine d'application de la réaction étudiée n'est pas limité aux seuls cas envisagés dans ce travail.

La molécule associative peut être n'importe quel ester d'alcool tertiaire de structure $\text{R}-\text{CH}_2-\text{COOC}(\text{R}')(\text{R}'')(\text{R}''')$.

D'autre part, il n'est pas nécessaire de se limiter, pour les molécules

associées, aux composés carbonylés saturés. Nous avons déjà constaté par ailleurs que les aldéhydes et les cétones α ou β -éthyléniques donnent également des résultats intéressants.

Avec l'aldéhyde crottonique, par exemple, on obtient sans difficulté l'hexène-4 ol-3 oate de tertiobutyle dont la déshydratation fournit l'acide sorbique avec un rendement final supérieur à celui de tous les procédés de préparation classiques.

De même, la condensation de l'acétate de tertiobutyle sur l'oxyde de mésityle conduit au diméthyl-3,5 hexène-4 ol-3 oate de tertiobutyle, et l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur ce dernier provoque, dans ce cas, une cyclisation avec formation d'une δ -hexénolactone.

La condensation hydroxycarbonylique des esters de tertiobutyle sur les molécules carbonylées peut donc servir de point de départ pour des synthèses très variées.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES ALCALOIDES DE L'IBOGA ET DU VOACANGA (APOCYNACÉES) (*)

Par FRANÇOIS PERCHERON

SOMMAIRE

Généralités et vue d'ensemble sur les Voacanga.

Première partie.

Étude des alcaloïdes de l'Iboga. Ibogaine.
Iboxygaïne : isolement, structure.

Deuxième partie.

Étude des alcaloïdes du Voacanga.
Extraction et purification.
Structure de la voacangine.
Réactions effectuées sur la voacamine.

Troisième partie.

Généralités sur les alcaloïdes à molécules doublées.
Biogénèse des alcaloïdes de l'Iboga et du Voacanga.
Interprétation des résultats : hypothèse sur la structure de la voacamine.

Partie expérimentale.

CONCLUSIONS.

BIBLIOGRAPHIE.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences naturelles et soutenue le 22 avril 1958 devant la Commission d'examen.

Généralités et vue d'ensemble sur les Voacanga.

Un certain nombre d'espèces botaniques de la famille des Apocynacées sont utilisées depuis de longues années pour les hétérosides qu'elles renferment, mais c'est surtout au cours des quinze dernières années qu'ont été étudiées les Apocynacées à alcaloïdes. La découverte, puis l'utilisation thérapeutique dans l'hypertension et dans certaines affections psychiques de la réserpine, extraite d'une Apocynacée, le *Rauwolfia serpentina*, ont suscité une somme énorme de travaux qui ont abouti à l'extraction et à la détermination des structures de nombreux alcaloïdes des *Rauwolfia* et d'autres genres d'Apocynacées qui sont également à l'étude actuellement.

Bien que ce soit en 1901 que l'ibogaïne fut extraite du Tabernanthé iboga (Apocynacées), il fallut attendre une cinquantaine d'années avant que les études chimiques approfondies ne fussent entreprises sur cet alcaloïde. Ces recherches, comme nous le verrons plus loin, permirent d'établir en même temps la structure de trois alcaloïdes de l'Ibogaïne, l'ibogaïne, la tabernanthine et l'ibogamine. Une autre Apocynacée, le *Voacanga africana*, fut étudiée également en 1955 par M. M. Janot et R. Goutarel, qui isolèrent de cette espèce de nouveaux alcaloïdes, la voacangine, la voacamidine, la voacorine et la vobutusine, dont la structure s'est révélée apparentée à celle de l'ibogaïne. C'est l'étude de la structure de ces alcaloïdes et plus précisément de la *voacangine* et de la *voacamidine* qui fait l'objet principal de ce travail.

De plus, nous avons pu récemment isoler de l'Ibogaïne un nouvel alcaloïde, l'*iboxygaine*, dont nous avons aussi entrepris l'étude structurale. Cet alcaloïde s'avère fort intéressant, car il réalise une sorte de transition entre les alcaloïdes du type de l'ibogaïne et ceux du type de la voacamidine. C'est pourquoi nous commencerons l'exposé de ce travail, après un bref aperçu sur le genre *Voacanga*, par un rappel de l'établissement de la formule de l'ibogaïne, ce qui nous permettra d'aborder les résultats de nos expériences sur l'iboxygaine.

Les *Voacanga*, voisins des *Tabernæmontana*, Apocynacées-Plumieroidées, sont de petits arbres des régions tropicales d'Afrique et d'Océanie, dont les écorces renferment une quantité importante d'alcaloïdes.

Le genre *Voacanga* se distingue par de grandes fleurs, réunies en cymes au sommet des rameaux ; le calice tubulaire, renfermant de nombreuses glandes intérieures, est surmonté d'une corolle hypocratériforme. Ces fleurs di-ovulées donnent de grands fruits charnus, bigéminés, renfermant de nombreuses graines.

La classification des *Voacanga* africains a récemment été remaniée par Pichon (1) qui a divisé ce genre en trois sections :

— la section *Streptostephanus* K. Sch., comprenant 5 espèces : *Voa-*

canga micrantha nov., *V. bracteata* Stapf., *V. psilocalyx* Pierre, *V. africana* Stapf., *V. Schweinfurthii* Stapf.;

— la section *Chalotia* nov., comprenant une seule espèce africaine : *Voacanga chalotiana* Pierre ;

— la section *Orchipedia* K. Sch., comprenant une seule espèce africaine : *Voacanga Thouarsii* R. et Sch. Les autres espèces de cette section, qui ne se rencontrent qu'en Océanie sont beaucoup moins bien étudiées.

Le travail qui suit a porté essentiellement sur l'extraction et la structure chimique des alcaloïdes de l'espèce *Voacanga africana*, Stapf., qu'on rencontre dans la plupart des régions tropicales d'Afrique occidentale : Sénégal, Guinée française, Côte d'Ivoire, Niger, Soudan français, etc.

Certains des alcaloïdes de cette espèce ont également été retrouvés dans d'autres espèces, en particulier dans les *Voacanga bracteata* et *Thouarsii* var. *obtusa*.

Avant que la présence d'alcaloïdes n'ait été démontrée chez cette espèce, on avait signalé de banales utilisations locales du *Voacanga africana* (Dalziel) (2).

Des essais pharmacodynamiques des alcaloïdes du *Voacanga* ont été réalisés en Belgique (J. La Barre et coll.) (33) et en France (A. Quevauviller et coll.) (34). Les études préliminaires ont montré une action cardiotonique, action manifeste surtout sur l'oreille isolée du cœur de lapin. Par contre, les essais cliniques sur l'homme ont été assez décevants et il est permis de penser qu'il ne s'agit pas là d'une action cardiotonique au sens propre du terme ; des travaux sont en cours afin de préciser le mode d'action de ces alcaloïdes.

La partie de la plante la plus riche en alcaloïdes est constituée par les écorces (de tronc et de racines) et c'est sur ces écorces que nous avons pratiqué toutes nos extractions d'alcaloïdes en vue de l'étude de leur structure.

PREMIÈRE PARTIE

Étude des alcaloïdes de l'Iboga.

Au moment où nous avons commencé nos recherches, quatre alcaloïdes avaient été extraits du Tabernanthe iboga, l'ibogaïne, l'ibogamine et la tabernanthine, ainsi que l'ibolutéine, produit d'oxydation de l'ibogaïne.

Structure de l'ibogaïne. — L'ibogaïne, alcaloïde cristallisé, de formule brute $C_{20}H_{26}ON_2$, isolé simultanément en 1901 par Dybowsky et Landrin d'une part et par Haller et Heckel d'autre part, répond, d'après

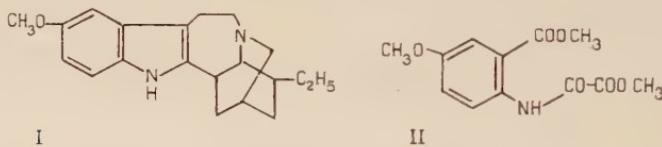
les travaux de M. M. Janot et R. Goutarel (3) complétés par ceux de W. I. Taylor (4, 35 et 36) à la structure ci-dessous I.

Cette formule, comme nous le verrons plus loin, doit pouvoir être considérée comme définitive.

Les recherches initiales, dues à Delourme-Houdé (5) et Raymond Hamet (6) avaient laissé entrevoir la présence d'un noyau indolique et d'un groupement méthoxy.

Une étude approfondie de l'ibogaïne fut entreprise en 1951 par R. Goutarel (7) et M. M. Janot (3). Ces auteurs apportèrent pour sa structure les arguments suivants :

L'oxydation permanganique selon la technique de Breitschneider, conduit à un acide méthoxy-4 N-oxalylanthranilique, isolé sous forme de son ester diméthylique II, ce qui apporte la preuve de la présence du noyau indolique et confirme l'existence, dans la molécule d'ibogaïne, d'un groupement méthoxy et d'un hydrogène actif, comme le laissaient prévoir les analyses et le spectre U.-V. (3).

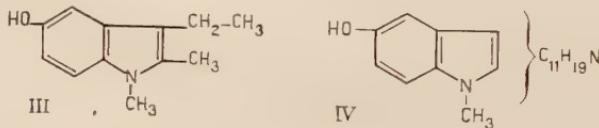


L'étude de la fusion potassique de l'ibogaïne fut très fructueuse ; un certain nombre de produits de dégradation furent obtenus :

1^o Dans les fractions fixes un dérivé indolique neutre, le diméthyl-1,2 éthyl-3 hydroxy-5 indole III, obtenu par Schlittler et ses collaborateurs (8) et retrouvé par R. Goutarel (7).

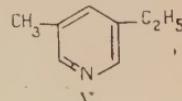
2^o Une base fixe, possédant la même formule brute que l'ibogaïne, isolée sous forme de chlorhydrate et dénommée *allo-ibogaïne*, dans laquelle on trouve non plus un groupement méthoxy, mais une fonction phénol et un groupement N — CH₃. Il y a transposition du type bétaiétique du CH₃, du noyau aromatique sur l'azote indolique IV.

3^o Enfin, dans les fractions volatiles, une pyridine substituée, la ββ'-méthyl-éthyl pyridine V.



La structure de cette dernière fut établie par l'étude de son spectre U.-V., par son oxydation en acide méthyl-5 nicotinique et enfin confirmée par synthèse. Elle donne un chlorhydrate et un picrate cristallisés. Il faut remarquer que cette pyridine et l'indole substitué sont obtenus

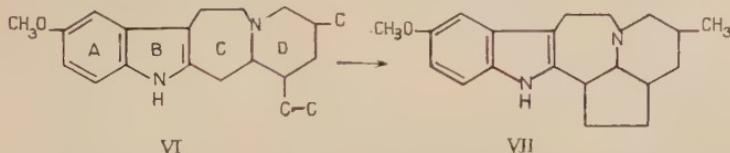
avec un bon rendement et en proportions se correspondant à peu près quantitativement. Ces deux fragments représentent à eux deux l'ensemble des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène de la molécule d'ibogaïne (7 bis).



D'autre part, l'oxydation chromique, qui porte classiquement sur la double liaison α - β de l'indole, donne un diacide en C₁₃, isolé sous forme de son ester diméthylique de formule C₁₅H₂₅O₄N₂. Ce diacide représente la partie alicyclique de la molécule qui est doublement liée au reste indolique.

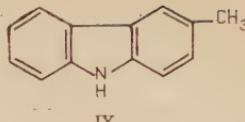
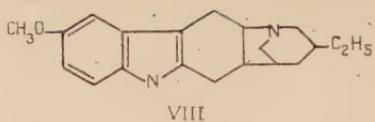
La dégradation d'Hofmann, appliquée à l'ibogaïne, a conduit à l'isolement de la des-N-méthyl ibogaïne, dont le spectre U.-V. montre la présence d'une double liaison conjuguée au chromophore indolique, double liaison hydrogénable en présence de platine. L'atome d'azote basique doit se trouver dans un cycle heptatomique et n'est séparé du chromophore indolique que par deux atomes de carbone (position dite « tryptamine »).

Ces divers résultats conduisaient R. Goutarel, en 1954, à admettre la présence dans la molécule de l'ibogaïne des 4 cycles A, B, C, D, VI et à proposer la formule de travail VII à 5 cycles, formule qui tient compte des résultats mentionnés ci-dessus et également de la présence d'un groupe C — CH₃ dosable par la méthode de Kuhn-Roth.



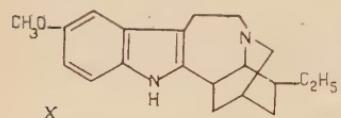
Par la suite, Sir R. Robinson, sans préjuger de la position du 5^e cycle, proposa une formule pour une « dihydroibogaïne » hypothétique.

En 1957, nous avons, en collaboration avec R. Goutarel, J. Wolfahrt et M. M. Janot (9), obtenu par oxydation chromique de l'ibogaïne par la méthode de Kuhn-Roth modifiée selon P. Karrer et ses collaborateurs (10), outre de l'acide acétique, de l'acide propionique ; ces deux acides furent caractérisés d'une part, par chromatographie sur papier, d'autre part, par spectrographie infra-rouge de leurs sels de potassium (11). Ceci démontrait la présence dans l'ibogaïne, non pas d'un groupement C — CH₃, mais bien d'une chaîne C — CH₂CH₃. Ce résultat nous conduisit à proposer pour l'ibogaïne la formule VIII, en cyclisant la « dihydroibogaïne » de Robinson en position carbazolique, formule basée d'autre part sur l'obtention, dans la distillation de l'ibogamine sur poudre de zinc, de β - β' -méthyl-éthyl-pyridine et de méthyl-3 carbazole IX.

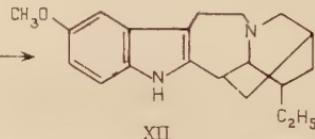
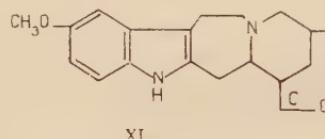


Il fallait admettre alors que ce méthyl-3 carbazole prenait naissance, comme dans la dégradation de la strychnine (Robinson), par migration du groupement méthyle venant se placer, sur le carbazole, en position « para » par rapport à l'azote indolique.

En même temps une équipe de chercheurs américains dirigée par W. I. Taylor, reprenait le problème et établissait, par une remarquable série d'expériences, la formule suivante X.



On voit que cette formule, comme celle de R. Goutarel, présente un hétérocycle azoté heptatomique, juxtaposé au noyau indole ; le 5^e cycle est formé au moyen du groupement méthyle du cycle pipéridinique, qui vient se lier au carbone en β de l'azote basique sur le cycle heptatomique, comme le montrent les formules ci-dessous :



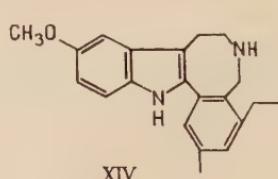
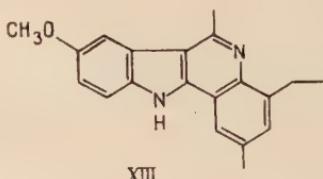
Les principales expériences qui ont conduit Taylor à cette formule sont les suivantes :

1^o La déshydrogénération sélénierée de l'ibogaïne, fournit, en plus de substances huileuses, deux produits cristallisés isolés par chromatographie :

a) une *indoloquinoléine*, appelée « produit basique de déshydrogénéation », de formule brute C₂₀H₂₂ON₂ XIII, possédant 1 méthoxy et plus de deux groupements C-alkyle.

Ce produit a pu être préparé par synthèse ;

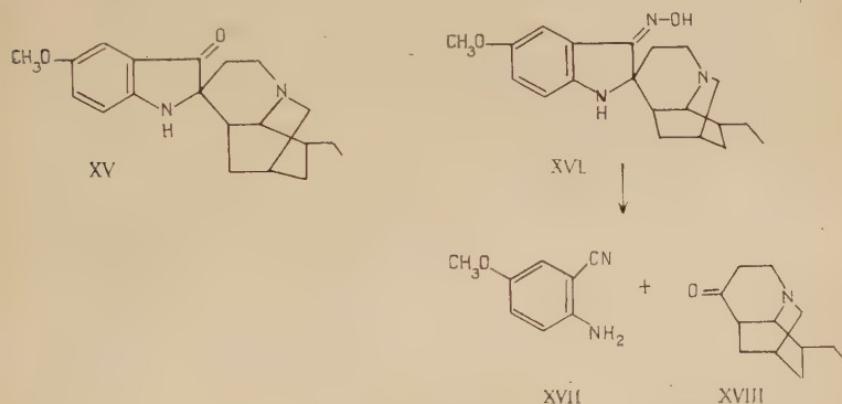
b) un produit moins basique, une *indolobenzazépine*, de formule brute C₂₀H₂₂ON₂ (XIV) possédant un méthoxy et plus d'un groupement C-alkyle : de plus, l'atome d'azote basique est secondaire.



Il est remarquable de constater que ces deux produits de déshydrogénéation possèdent chacun tous les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène de la molécule d'ibogaïne ;

2^o La dégradation de l'ibolutéine XV fut également très démonstrative. On sait que l'ibolutéine est un pseudo-indoxyle substitué qu'on peut obtenir à partir de l'ibogaïne par oxydation catalytique suivie d'une réduction et d'un réarrangement du type benzylique ; elle pré-existe vraisemblablement dans la plante, où elle pourrait dériver de l'ibogaïne par un mécanisme d'oxydation enzymatique (37).

Les chercheurs américains ont préparé l'oxime de cette ibolutéine XVI ; cette oxime est tosylée dans la pyridine, puis, par une transposition de Beckmann, conduit d'une part à un méthoxy-anthraniolonitrile, d'autre part à un dérivé cétonique tricyclique, une isoquinuclidone, selon le schéma ci-dessous :



Le méthoxy-anthraniolonitrile XVII fut identifié par son dérivé N-acétylé.

L'isoquinuclidone XVIII se révèle au spectre infra-rouge comme possédant une cétone appartenant à un cycle hexatomique.

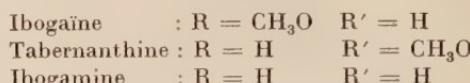
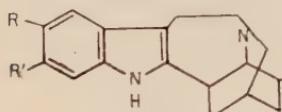
Ceci apporte la preuve de la présence d'un cycle heptatomique dans la formule de l'ibogaïne : lors du réarrangement qui aboutit à la formation de l'ibolutéine, il y a réduction de cycle et création d'un dérivé « spiro » sur le carbone en α de l'azote indolique.

De plus, cette isoquinuclidone, dégradée suivant la méthode de Von Braun puis réduite et soumise à une déshydrogénéation sélénierée, conduit à une méthyl-éthyl-quinoléine, ce qui élucide complètement la structure de la fraction non indolique de la molécule.

Structure des autres alcaloïdes de l'Iboga. — Les mêmes réactions ont été effectuées par Taylor sur la tabernanthine et sur l'ibogamine ; leurs résultats ont confirmé les structures de ces deux alcaloïdes proposées par R. Goutarel, la tabernanthine étant un isomère de l'ibogaïne,

le groupement méthoxy se trouvant fixé sur le carbone 6 du noyau indolique tandis que l'ibogamine est la déméthoxy ibogaïne.

En résumé, nous pouvons écrire les formules des trois principaux alcaloïdes de l'Iboga de la façon suivante :



Etude de l'iboxygaïne, extraction et structure. — Nous avons eu récemment l'occasion d'étudier les racines d'un Iboga originaire du Gabon. Alors qu'habituellement l'Iboga ne dépasse pas la taille d'un arbuste, il s'agissait là d'un sujet de la taille d'un arbre, provenant d'une ancienne plantation.

Les alcaloïdes ont été extraits des écorces de racines : après lixiviation alcoolique, concentration du percolat, par traitement à l'acétate d'éthyle en milieu alcalin (carbonate de sodium), on obtient les bases totales. Un premier fractionnement est réalisé en extrayant cette solution par de l'acide acétique qui entraîne les bases fortes sous forme d'acétates. L'agitation de cette solution avec de l'éther, en milieu ammoniacal, permet d'obtenir les alcaloïdes sous forme de bases (rendement 4,7 p. 100). Ces alcaloïdes, mis en solution benzénique, ont été chromatographiés sur alumine. L'élution par le benzène conduit aux alcaloïdes connus : ibogaïne, ibogamine et tabernanthine. Les fractions élues ensuite par l'éther laissent cristalliser, lors de leur concentration, un nouvel alcaloïde qui a reçu le nom d'iboxygaïne (rendement : 0,26 p. 100) (12).

L'iboxygaïne, F : 234° (α)_D = 5° (chloroforme), est une base peu soluble dans l'éther, le benzène, le méthanol. On l'obtient cristallisée en aiguilles blanches dans l'acétate d'éthyle. Cet alcaloïde répond à la formule brute C₂₀H₂₆O₂N₂ et l'on peut y déceler la présence d'un groupement OCH₃ ainsi que celle de deux hydrogènes mobiles ; il ne diffère de l'ibogaïne que par la présence d'un oxygène en plus. Son pK, égal à 7,32, est celui d'une base relativement forte.

Le spectre ultra-violet de l'iboxygaïne est superposable à ceux des dérivés du méthoxy-5 indole : max. 228 m μ (log ε 4,46) et 288 m μ (log ε 4,0). Son spectre infra-rouge (n° 1) présente, comme celui de l'ibogaïne, les bandes correspondant au benzène trisubstitué (vers 6,1-6,3 μ et 12-13 μ). On y trouve

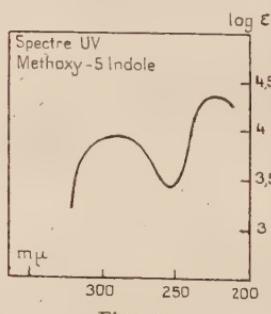


Fig. 1.

dans la région de 3,2 à 3,6 μ , une large bande correspondant à la vibration OH.

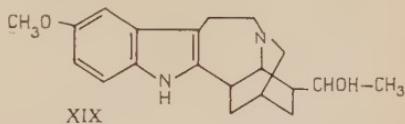
La méthode de Kuhn-Roth permet de mettre en évidence la présence d'un groupe $C = CH_3$ et, fait assez rare, le résultat du dosage correspond exactement à la théorie, ce qui laisse supposer une chaîne facilement oxydable. En outre, la chromatographie sur papier des acides volatils obtenus dans l'oxydation chromique montre la présence du seul acide acétique, ce qui élimine la possibilité d'une chaîne éthyle dans la molécule.

L'oxydation de l'iboxygaïne selon la méthode d'Oppenauer conduit à une cétone dont le spectre infra-rouge (n° 2) présente une bande C = O à 5,9 μ . Cette vibration peut correspondre soit à une cétone faisant partie d'un cycle hexa ou hepta-atomique, soit à une cétone aliphatique. Le second atome d'oxygène de l'iboxygaïne appartient donc à un hydroxyle alcoolique secondaire.

L'oxydation par l'iode en milieu alcalin donne naissance à de l'iodoforme, réaction qui implique la présence de l'enchaînement $C — CHOH — CH_3$.

L'iboxygaïne ne possède pas de double liaison hydrogénable en solution alcoolique, en présence de platine réduit.

Ces résultats permettent d'envisager pour l'iboxygaïne la formule XIX qui ne diffère de celle de l'ibogaïne que par la présence de la fonction alcool secondaire



sur la chaîne latérale. Malheureusement, nous n'avons pu réussir jusqu'à maintenant à passer de l'iboxygaïne à l'ibogaïne, malgré les essais suivants :

1^o Par action du chlorure de l'acide *p*-toluène sulfonique, dans la pyridine l'iboxygaïne conduit à un composé ayant les caractères, non d'un ester, mais d'un sel d'ammonium quaternaire : ce tosylate, $C_{27}H_{32}O_4N_2S$, cristallise directement dans la pyridine, en quelques minutes, en aiguilles blanches ($F : 257^\circ$) (α)_D — 30° (alcool $c = 0,5$) solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther et le chloroforme. La base ne peut que très difficilement être extraite par le chloroforme, après alcalinisation de la solution aqueuse par la soude. D'autres arguments plaident également en faveur d'un ammonium quaternaire :

— Le titrage potentiométrique montre que la base de ce tosylate se comporte comme une base très forte (pas de *pK*).

— La solution aqueuse de tosylate, additionnée d'iodure de sodium, donne un précipité d'iodure de la base quaternaire.

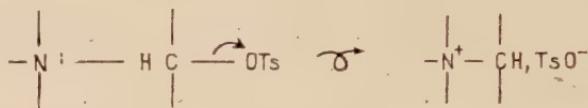
— L'ion « tosyle » est caractérisé par les bandes d'absorption dans l'infra-rouge à 8,56 ; 8,95 ; 9,71 ; 9,94 μ (spectre I.-R. n° 3).

— Par passage sur une colonne de résine échangeuse de cations

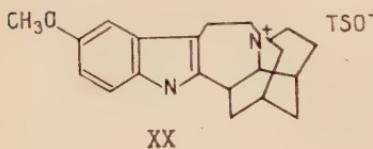
(I.-R. — 120), on peut identifier dans l'effluent l'acide *p*-toluène sulfo-nique.

— Par passage de la solution de tosylate sur une colonne de résine échangeuse d'anions (I. R. A. — 410), en cycle chlorure, l'effluent se révèle être non plus un tosylate, mais un chlorure.

Une réaction semblable a été signalée dans la combinaison du chlorure d'acide *p*-toluène sulfonique avec le réserpaté de méthyle (13). Elle est considérée comme une élimination concertée de l'ion « tosyle » par quaternisation de l'atome d'azote basique tertiaire, selon le schéma ci-dessous :



Dans le cas de l'iboxygaïne, on peut difficilement imaginer que la quaternisation se fasse par l'intermédiaire de l'hydroxyle alcoolique, ce qui impliquerait la formation d'un cycle tétratomique. Il est beaucoup plus vraisemblable que le groupe méthyle de l'iboxygaïne participe par transposition à la formation d'un cycle pentatomique conduisant à la formule XX.



Cette formule est d'ailleurs très facile à construire avec les modèles moléculaires. Cette hypothèse semble trouver confirmation dans le fait que, par la méthode de Kuhn-Roth, un seul groupe $\text{C} - \text{CH}_3$ est difficilement dosable dans le tosylate d'iboxygaïne. Ce groupe $\text{C} - \text{CH}_3$ correspond vraisemblablement à celui de l'ion tosyle, ce qui postule la disparition du groupe $\text{C} - \text{CH}_3$ de l'iboxygaïne.

Pensant au début avoir affaire à un ester tosylique, nous avions tenté de réduire ce tosylate par l'hydrogène en présence de nickel de Raney, mais cette expérience fut sans résultat, ce qui est bien en accord avec la structure de sel d'ammonium quaternaire dont nous venons de parler.

2^o Dans l'espoir de repasser à l'iboxygaïne ou à un isomère, nous avons réduit la cétone obtenue dans la réaction d'Oppenauer, par le borohydrure de potassium. Cette réaction nous a conduit à un corps à fonction alcool, mais différent de l'iboxygaïne. Ceci devrait nous permettre d'étudier la stéréochimie de la chaîne latérale de cette iboxygaïne et ses rapports avec la chaîne latérale de l'ibogaïne.

3^o La réduction de la cétone selon la méthode de Wolff-Kischner, qui aurait dû conduire à l'ibogaïne ou à un isomère, nous a conduit à

un alcool qui s'avère être identique à celui obtenu dans la réduction par le borohydrure (spectre I-R., n° 4). Pour l'instant, nous n'avons pas trouvé d'explication à ce résultat et nous avons l'intention de reprendre plus tard l'étude de ce problème.

Compte tenu de ces différents résultats, nous proposons donc pour l'iboxygaïne la formule de travail indiquée précédemment (XIX).

Signalons que très récemment (35) W. I. Taylor et ses collaborateurs ont isolé de l'Iboga un alcaloïde nommé kimvuline, qui est certainement très voisin de l'iboxygaïne et répond à la même formule brute.

DEUXIÈME PARTIE

Étude des alcaloïdes du « Voacanga africana ».

Au moment où nous avons commencé nos recherches sur la structure des alcaloïdes des Voacanga, cinq alcaloïdes avaient été signalés chez ces Apocynacées : voacamine et vobtusine (14), voacangine (15), voacorine (16) et voacaminine (17). Les quatre premiers ont été découverts par M. M. Janot et Goutarel, alors que le cinquième, la voacaminine, décrit par J. La Barre et ses collaborateurs, semble encore assez mal individualisé et peut sans doute être considéré comme un mélange de voacamine et de voacorine.

Signalons que J. La Barre et L. Gillo ont également extrait du *Voacanga africana* deux alcaloïdes : l'un, appelé par ces auteurs voacanginine (18), n'est autre que la voacamine et dans ce cas, si l'on respecte l'antériorité, seul le nom de voacamine doit subsister ; l'autre, appelé voacaline (19), est très vraisemblablement identique à la voacorine.

Très récemment, à la fin de 1957, deux nouveaux alcaloïdes ont été extraits du *Voacanga africana* par U. Renner (20) : la voacamidine, qui est un isomère de la voacamine et la voacristine, pour laquelle l'auteur hésite encore entre deux formules brutes possibles.

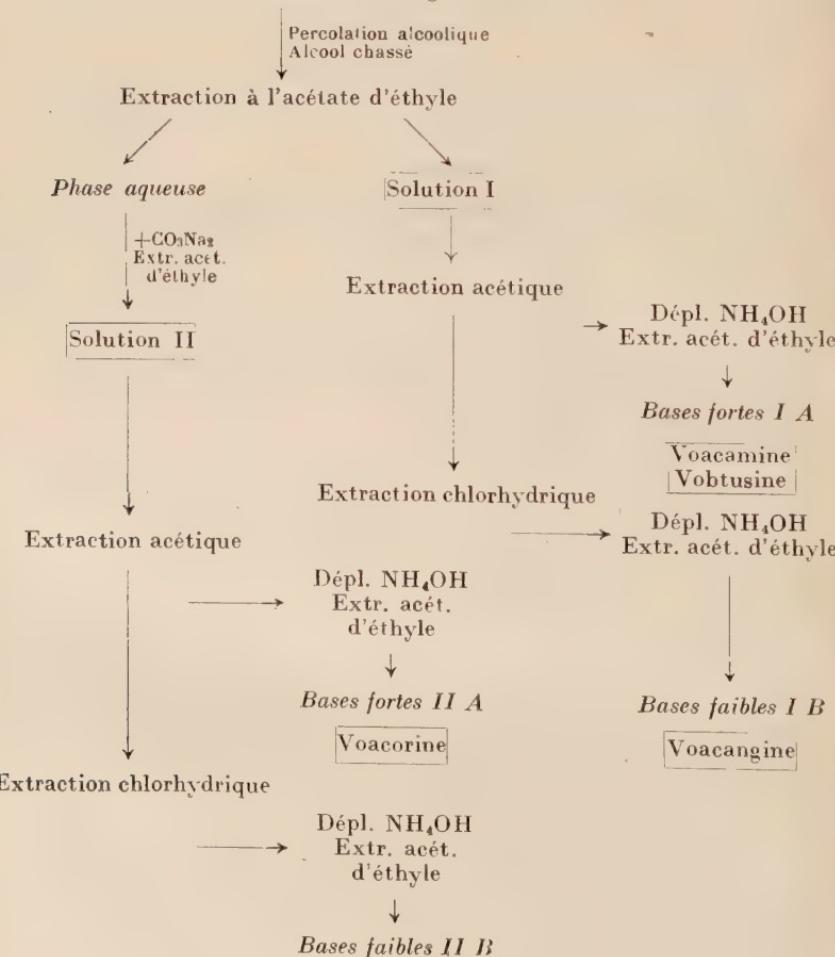
* * *

Extraction des alcaloïdes des écorces de « Voacanga africana ». — Nos extractions furent effectuées sur des écorces de racines et sur des écorces de troncs de *Voacanga africana* récoltées dans la région de Seredou (Guinée Française).

Nous avons utilisé une technique d'extraction par lixiviation de la poudre d'écorces par l'alcool à 70°. Après distillation de l'alcool sous pression réduite, nous avons extrait les alcaloïdes du percolat par l'acétate d'éthyle. Un fractionnement convenable, dont le détail figure dans la partie expérimentale de ce travail, nous a permis de séparer ces alcaloïdes en 4 groupes, selon leur basicité.

SCHÉMA D'EXTRACTION

Poudre d'écorces de tronc de Voacanga africana



Le tableau ci-dessous indique les rendements obtenus respectivement à partir d'écorces de racines et d'écorces de troncs de *Voacanga africana*.

	Poids de bases brutes extraites en g/kg	
	Écorces de racines	Écorces de troncs
Bases fortes I A	46,5	9,89
Bases faibles I B	10,7	1,93
Bases fortes II A	33,7	27,20
Bases faibles II B	0,8	0,19
Total	91,7	39,21

Cette méthode d'extraction nous a conduit à des bases brutes, amorphes. Après ce premier fractionnement, il est nécessaire de purifier chacune des fractions obtenues, par chromatographie et recristallisation, pour obtenir les alcaloïdes purs : le détail des purifications figure dans la partie expérimentale.

On isolera ainsi :

- à partir des bases fortes I A : *voacamine* et *vobtusine* ;
- à partir des bases faibles I B : *voacangine* ;
- à partir des bases fortes II A : *voacamine* et *voacorine* ;
- les bases faibles II B, obtenues en très petite quantité, n'ont pas encore été étudiées.

Étude de la voacangine. — La voacangine découverte en 1955 par M. M. Janot et R. Goutarel (15) est un alcaloïde indolique cristallisant dans le méthanol en longues aiguilles blanches.

L'analyse élémentaire et la détermination du poids moléculaire conduisent à lui attribuer une formule brute en $C_{22}H_{28}O_3N_2$.

Ses constantes physiques sont les suivantes : F : 137°-138° (α_D) — 42° (chloroforme, $c = 1$). Son $pK = 5,77$, est celui d'une base faible.

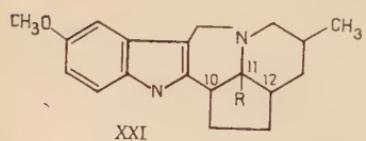
Le spectre U.-V. correspond à celui d'un méthoxy-5 indole (type ibogaïne), avec des maximums à $225 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,43$) et $287 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,97$). Le spectre I.-R. présente une forte bande ester vers $5,9 \mu$ et, dans la région de 12 à $12,4 \mu$, les bandes du benzène trisubstitué 1, 2, 4 (n° 5).

L'analyse des groupements fonctionnels montre que la voacangine possède deux groupements méthoxy et un hydrogène mobile, mais ne renferme pas de groupement méthyl-imine. Le dosage par la méthode de Kuhn-Roth indique la présence d'un seul groupe $C - CH_3$.

La fusion potassique de la voacangine, comme celle de l'ibogaïne, a conduit d'une part à la β - β' -méthyl-éthyl-pyridine et à un composé indolique hydroxylé en 5. La saponification par la potasse méthanolique (21) apporte des éclaircissements sur la structure de cet alcaloïde ; au lieu d'obtenir, comme on pouvait le prévoir, une substance acide, l'acide voacangique, on obtient une base, qui, d'après les constantes physiques et les analyses, n'est autre que l'ibogaïne, alcaloïde d'une autre Apocynacée, l'Iboga, répondant, comme cela a été indiqué précédemment, à la formule brute $C_{20}H_{26}ON_2$: F : 150°-151° (α)_D = -50° (éthanol). Les spectres ultra-violet et infra-rouge (n° 6) sont superposables à ceux de l'ibogaïne. En particulier, le spectre infra-rouge montre que la bande ester à 5,9 μ a disparu et le dosage ne révèle plus qu'un seul des deux groupements méthoxy.

Pour que cette saponification conduise à l'ibogaïne, il faut admettre que l'acide voacangique formé initialement lors de la réaction avec la potasse, se décarboxyle très aisément quand on acidifie le milieu réactionnel avec de l'acide chlorhydrique et ceci dans des conditions opératoires très douces (température du bain-marie).

On a donc, dans cette saponification suivie de décarboxylation, perte de —COOCH₃ et, par conséquent, la voacangine est une carbométhoxy-ibogaïne. La fonction ester méthylique doit être fixée sur la molécule d'ibogaïne en une position qui permette une décarboxylation facile de l'acide voacangique.



M. M. Janot et R. Goutarel, admettant pour l'ibogaïne la formule de travail XXI (R = H), proposaient pour la voacangine cette même formule (R = COOCH₃), où la fonction ester méthylique était placée sur le carbone 11, sans cependant exclure les carbones 10 et 12.

Le carbone 11 est en effet déjà trisubstitué dans l'ibogaïne, ce qui faciliterait la décarboxylation mentionnée ci-dessus et la position en α de l'azote basique pourrait expliquer le fait que la voacangine est une base faible ($pK = 5,77$), alors que l'ibogaïne est une base plus forte ($pK = 8,05$). Tel était l'état du sujet lorsque nous avons commencé nos recherches.

Comme les travaux de W. I. Taylor l'ont récemment prouvé (4 et 36) cette formule est à modifier quant au cinquième cycle, sans que ceci ne fixe avec certitude la position de la fonction ester.

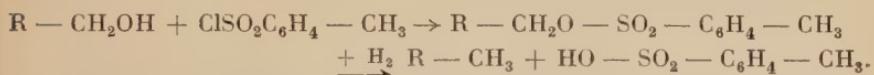
Nous avons constaté que la voacangine, comme l'ibogaïne, possède une chaîne C—CH₂—CH₃ et non un groupe C—CH₃; l'oxydation selon la méthode de Kuhn-Roth modifiée par Karrer, donne en effet un mélange d'acide acétique et d'acide propionique, acides que

nous avons caractérisés par chromatographie sur papier et également par l'étude du spectre infra-rouge de leurs sels de potassium, les deux acides présentant des bandes caractéristiques nettement différentes.

Une série de réactions nous a ensuite permis de transformer la fonction ester méthylique de la voacangine en groupement — CH₃.

Pour cela, nous avons dans un premier temps préparé l'alcool correspondant par réduction de la voacangine au moyen de l'hydrure d'aluminium-lithium. On obtient ainsi le *voacangol*, alcool primaire, de formule brute C₂₁H₂₈O₂N₂. Son spectre I.-R. montre la présence d'une forte bande OH vers 3 μ en plus de la bande NH de la voacangine (n° 7).

Dans un deuxième temps, le voacangol, mis en contact à froid avec le chlorure de l'acide *p*-toluène sulfonique en présence de pyridine, conduit au *p*-toluène sulfonate ou « tosylate » de voacangol ; enfin, la réduction ultérieure de ce tosylate par l'hydrure d'aluminium-lithium fournit la méthyl-ibogaïne C₂₁H₂₈ON₂, selon le procédé classique résumé par le schéma ci-dessous :



La méthyl-ibogaïne se présente sous la forme de prismes blancs, de constantes physiques : F : 189°-190° (α)_D + 7 (chloroforme) spectre I.-R., n° 8.

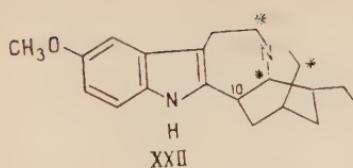
L'analyse élémentaire correspond à la formule brute mentionnée plus haut et le dosage par la méthode de Kuhn-Roth montre que cette molécule possède 2 groupements C — CH₃.

Le voacangol a de plus apporté un second procédé de passage de la voacangine à l'ibogaïne : par pyrolyse sous vide, à une température légèrement supérieure à son point de fusion, il donne naissance à un produit huileux qui distille au cours de l'opération. Cette huile cristallise dans le méthanol et les cristaux obtenus ne sont autres que l'*ibogaïne*, comme le montrent les analyses, les constantes physiques, ainsi que les spectres ultra-violet et infra-rouge (n° 6).

Il y a donc lors de cette pyrolyse perte de CH₂O, c'est-à-dire des éléments de l'aldéhyde formique. Nous avons d'ailleurs pu caractériser ce formol, au cours de la pyrolyse, par la coloration violette intense et spécifique qu'il donne avec l'acide chromotropique en solution sulfurique.

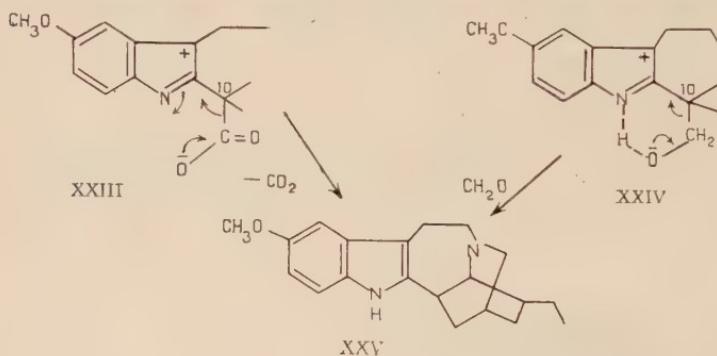
Cette facile élimination implique là encore, pour la fonction alcool du voacangol, une position telle que, par simple chauffage, le groupement CH₂O puisse quitter la molécule, donc une position sur un atome de carbone particulièrement excitable.

La réaction d'Hofmann effectuée sur le voacangol nous permet d'éliminer pour la position de la fonction alcool les carbones en α de l'atome d'azote basique XXII.



huileuse, dont le chlorhydrate est cristallisé et dont le spectre I.-R. ne montre pas de bande C = O (n° 9).

La position la plus probable pour la fonction ester de la voacangine est en définitive le carbone 10. Cette position permet d'expliquer le facile passage de l'acide voacangique ou du voacangol à l'ibogaïne XXV, en considérant leur formule indolique sous la forme tautomère :



En milieu acide, l'acide voacangique XXIII peut perdre son carboxyle sous forme de gaz carbonique, la forme indolique tautomère facilitant le déplacement des charges électriques, ce qui tend à l'élimination de ce CO_2 . De même, dans le voacangol, l'azote indolique (forme tautomère XXIV), peut s'engager dans une liaison hydrogène avec l'hydroxyle alcoolique. Ceci réalise, comme on peut le voir aisément au moyen des modèles moléculaires, un cycle hexagonal pratiquement plan, qui permet un transfert circulaire d'électrons, ce qui facilite l'élimination d'une molécule d'aldéhyde formique par simple chauffage (22).

Signalons que cette position du carboxyle, sur l'atome de carbone 10, est la même que celle du carboxyle dans les dérivés de synthèse obtenus par Hahn (24) en condensant la tryptamine avec des acides cétoniques, dérivés qui se décarboxyilent particulièrement facilement.

Nous avons de plus effectué l'oxydation catalytique de la voacangine selon la technique de Witkop (26) dans l'espoir de préciser davantage l'emplacement du groupement ester (notre but était d'obtenir l'isoquinuclidone correspondante et de voir s'il était possible d'en préparer un dérivé benzylidénique). Par oxydation par l'oxygène en présence de

En effet, si l'un de ces atomes de carbone était porteur de la fonction $-\text{CH}_2\text{OH}$, la dégradation d'Hofmann devrait conduire à un composé carbonylé. Or, dans cette réaction, nous avons obtenu une très petite quantité d'une substance

platine suivie de la réduction catalytique par l'hydrogène, nous avons obtenu une substance cristallisée, F : 254° (α)_D — 45 (chloroforme, c = 1). Sa formule brute peut correspondre à l'hydroxy-indolénine de la voacangine, C₂₂H₂₈O₄N₂ XXVII, provenant de la réduction de l'hydroperoxyde XXVI formé tout d'abord et son spectre I.-R. montre vers 6,1 μ une forte bande qui peut être celle correspondant à la vibration C = N de la forme tautomère indolique (spectre I.-R., n° 10).

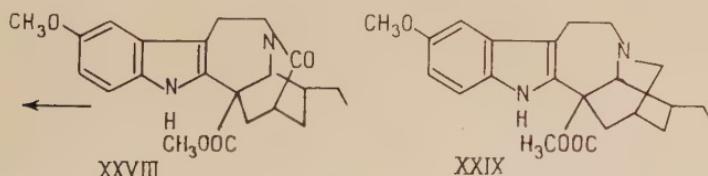


Nous n'avons pu réaliser la transposition de cette hydroxy-indolénine en l'ibolutéine correspondante, ni par chauffage en milieu alcalin, ni par passage sur une colonne d'alumine (transposition benzylique). Peut-être faut-il penser à une action stabilisante du groupement ester qui empêcherait la transposition.

Comme d'après l'analyse la formule brute de ce dérivé peut aussi correspondre à C₂₂H₂₆O₄N₂, il est permis également de penser qu'il s'agit de la lactame provenant de l'oxydation du pont CH₂ voisin de l'azote basique XXVIII.

En effet, la bande d'absorption I.-R. à 6,1 μ peut aussi correspondre à la vibration CO — N. Dans ce cas, il faut alors admettre que la voacangine ne subit pas le processus d'oxydation catalytique de la même manière que l'ibogaïne (influence du groupement ester ?).

Ces diverses réactions et leur interprétation nous conduisent à proposer pour la voacangine la formule XXIX.



Au cours de la rédaction de ce travail, W. I. Taylor (36) a publié la même formule pour la voacangine et explique de la même manière la facile décarboxylation de l'acide voacangique.

Étude de la voacamine. — La voacamine se présente sous forme d'aiguilles blanches, solubles dans le chloroforme, le chlorure de méthylène, l'acétone, peu solubles dans le méthanol et l'éthanol.

Elle fond à 223° (corrigé, en capillaire scellé sous vide). En réalité,

il s'agit, non d'une fusion simple, mais d'une décomposition thermique avec dégagement d'une forte odeur aminée. Elle est lévogyre : $(\alpha)_D = 52^\circ$ (chloroforme, $c = 1$).

Le spectre ultra-violet de la voacamine est du type méthoxy-5 indole, avec deux maximums à $225 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,59$) et $295 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,16$).

Le spectre infra-rouge de cet alcaloïde n° 11 en suspension dans le nujol, présente deux fortes bandes C = O entre $5,8$ et $5,9 \mu$; ces bandes, qui correspondent à deux groupements esters, se fondent en une seule quand le produit est en solution dans le tétrachlorure de carbone. La voacamine répond à la formule brute $C_{45}H_{56}O_6N_4$. L'analyse des groupements fonctionnels révèle : $3OCH_3$, $1N - CH_3$, $2C - CH_3$ et 4 ``H'' .

Le dosage potentiométrique indique un poids moléculaire de 734 (calc. : $748,9$) avec deux atomes d'azote basiques, de pK respectifs $5,45$ et $7,14$.

En outre, cet alcaloïde est homogène à la chromatographie et à l'électrophorèse sur papier.

Réactions effectuées sur la voacamine. — La saponification de la voacamine par la potasse méthanolique conduit à un sel de potassium que nous appellerons « sel dipotassique de l'acide voacamique » de formule brute $C_{43}H_{52}O_6N_4K_2$, dont le spectre I.-R. (n° 12) présente une bande COO^- dans la région de $6,3 \mu$.

Ce sel de potassium, dissous dans l'acide chlorhydrique $2N$, donne naissance à de l'acide voacamique qui se décarboxyle vers 80° , laissant un produit amphotère que nous avons pu isoler sous forme de chlorhydrate cristallisé, répondant à la formule brute $C_{42}H_{50}O_3N_4$, $2ClH$, ne possédant plus qu'un seul groupement méthoxy et conservant encore un groupement $N - CH_3$. Nous appelons ce produit « chlorhydrate de l'acide voacamique décarboxylé » ou chlorhydrate d'acide voacamine monocarboxylique. Le bilan de cette réaction, à partir de l'acide voacamique, indique le départ des éléments de $1CO_2$ et de $1OH_2$.

On a donc, à partir de la voacamine, une perte de deux esters méthyliques, l'un des carboxyles étant facilement éliminé en milieu acide, comme c'est le cas pour la voacangine. Le spectre ultra-violet du chlorhydrate d'acide voacamique décarboxylé reste identique à celui de la voacamine, ce qui indique que ce dérivé possède toujours le même chromophore méthoxy-5 indole.

Nous avons d'autre part tenté de revenir en arrière et de méthyliser ces dérivés obtenus dans la saponification.

a) Le sel dipotassique de l'acide voacamique est méthylé par ébullition dans le méthanol saturé d'acide chlorhydrique gazeux et l'on peut

obtenir un dérivé cristallisé, possédant deux groupements méthoxy.

b) Le chlorhydrate de l'acide voacamique décarboxylé, soumis à une méthylation dans les mêmes conditions, conduit également à ce dérivé cristallisé, possédant deux groupements méthoxy.

Le produit de ces deux méthylations possède le même spectre d'absorption I.-R., qui présente une bande ester vers $5,8 \mu$ (spectre n° 13).

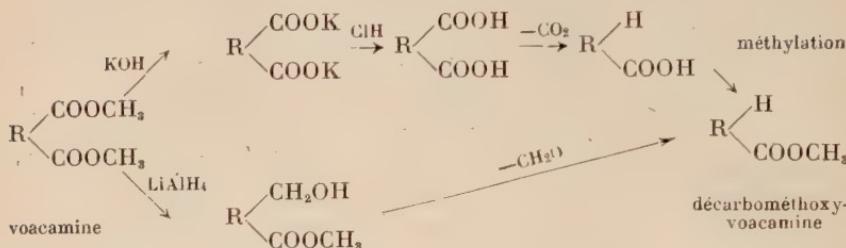
L'étude de ces réactions de saponification et de méthylation appelle quelques commentaires :

Le spectre I.-R. (n° 14) du chlorhydrate de l'acide voacamique décarboxylé présente vers $5,9 \mu$ une bande C = O, qui peut correspondre à la vibration carbonyle d'une lactone. C'est ce que nous avions d'abord supposé, vu le bilan de la réaction de saponification-décarboxylation, la molécule d'eau perdue provenant de la formation de cette lactone entre un — COOH et une fonction alcool. Or, le fait qu'on peut réaliser une méthylation de ce produit en milieu acide doit faire abandonner l'hypothèse d'une lactone. On peut dès lors envisager une élimination d'eau entre deux molécules de voacamine, pour donner un composé du type anhydride, ou encore qu'il existe entre deux molécules des interactions entre les groupements — COO⁻ et les azotes basiques. En effet, il est permis également de penser que la bande I.-R. à $5,9 \mu$ correspond à un acide.

D'autre part, signalons que la détermination du poids moléculaire de cet acide voacamine-monocarboxylique indiquait un poids moléculaire d'environ 1 500, ce qui conviendrait pour une structure doublée, en tenant compte du fait que la détermination est assez imprécise pour des poids moléculaires de cet ordre de grandeur.

Nous avons tenté d'éliminer les groupements ester méthylique de la voacamine par réduction de celle-ci au moyen de l'hydrure d'aluminium-lithium. Au lieu de l'alcool ou dialcool attendu, nous avons obtenu un produit correspondant à la décarbométhoxy-voacamine, de formule brute $C_{43}H_{54}O_4N_4$, possédant encore deux groupements méthoxy (spectre I.-R., n° 13). F : 215°-225° (α)_D = — 39 (chloroforme, c = 1,5). Deux réactions ont lieu successivement : l'un des groupements ester est réduit et transformé en alcool primaire, qui perd ensuite très rapidement, à la température du bain-marie, une molécule de formaldéhyde. On retrouve là encore la même labilité de la fonction alcool primaire que dans le voacangol. Une seule fonction ester est touchée dans cette réduction et il s'agit du même groupement ester que celui qui est éliminé lors de la saponification suivie de décarboxylation ; en effet, la décarbométhoxy-voacamine est la même substance que celle obtenue quand on méthyle le voacaminate de potassium ou le chlorhydrate d'acide voacamique décarboxylé.

Le schéma suivant rend compte de ces expériences :



LA FUSION POTASSIQUE DE LA VOACAMINE, réalisée en chauffant cet alcaloïde avec de la potasse à 330°-350° nous a permis d'isoler quelques produits de dégradation intéressants :

1^o *Dans la fraction volatile*, nous avons pu séparer :

- de la $\beta\beta'$ -méthyl-éthyl-pyridine, caractérisée sous forme de picrate $C_8H_{11}N$, $C_6H_3O_7N_3$, F : 192°. C'est la même pyridine que celle obtenue par R. Goutarel dans la fusion potassique de l'ibogaïne (7);
- de la triméthylamine $(CH_3)_3N$, caractérisée elle aussi sous forme de picrate C_3H_9N , $C_6H_3O_7N_3$, F : 223°;
- une partie neutre d'odeur indolique, non cristallisée.

2^o *Dans la fraction fixe*, après passage en milieu ammoniacal, nous avons obtenu :

— une base forte, que nous avons isolée sous forme de chlorhydrate, en très petite quantité. Son spectre U.-V., en milieu neutre et en milieu alcalin, montre que cette base possède le chromophore d'un hydroxy-5 indole, chromophore identique à celui de l'allo-ibogaïne.

En milieu neutre : max. 228 m μ ($\log \epsilon = 4,36$), 285 m μ ($\log \epsilon = 3,92$).

En milieu alcalin : max. 230 m μ ($\log \epsilon = 4,32$), 288 m μ ($\log \epsilon = 3,98$) et 330 m μ ($\log \epsilon = 3,80$).

Ce chlorhydrate fond à F : 295°; son spectre I.-R. (n^o 15) est superposable à celui du chlorhydrate d'allo-ibogaïne, ce qui indique qu'il s'agit d'une substance sinon identique, du moins extrêmement voisine :

— une base faible, dont nous n'avons pu amorcer l'étude.

— une fraction neutre, d'odeur indolique, non cristallisée.

— une fraction acide ; après entraînement à la vapeur d'eau, nous avons pu y déceler par chromatographie sur papier trois acides : les acides acétique et propionique, le troisième pouvant être l'acide isobutyrique.

L'obtention de ces produits de dégradation (27) et en particulier de

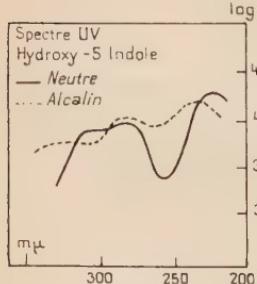


Fig. 2.

la β - β' -méthyl-éthyl-pyridine et de la base forte à chromophore hydroxy-5 indole, indique une parenté très nette avec l'ibogaïne ou plutôt avec la voacangine. Cette pyridine substituée (la même que celle obtenue rappelons-le, lors de la fusion potassique de l'ibogaïne et de la voacangine), nous permet de préciser la nature de l'un des atomes d'azote basique de la voacamine : elle provient de l'atome d'azote basique de pK 5,45 (très voisin du pK de la voacangine) atome dont la basicité est influencée par le voisinage d'un groupe ester méthylique.

Un résultat intéressant est apporté par l'étude de la *pyrolyse sous vide* de la voacamine. Cette opération est réalisée en chauffant l'alcaloïde dans un appareil où le vide est entretenu par une trompe à mercure, dispositif de P. Lebeau qui permet de recueillir les gaz formés sur une cuve à mercure. Au voisinage de son point de fusion, vers 230°-240°, la voacamine se décompose et donne stœchiométriquement une molécule d'anhydride carbonique, absorbable par la potasse et une molécule de triméthylamine, que nous avons pu doser, puis caractériser sous forme de picrate $C_9H_{12}O_7N_4$ (F : 223°). Le résidu de cette pyrolyse est un produit amorphe, qui n'est pas hydrogénable catalytiquement (platine Adams) à la pression ordinaire. Ce produit n'est pas saponifiable par la potasse méthanolique.

Par fusion potassique de ce produit de pyrolyse, nous avons pu obtenir de la β - β' -méthyl-éthyl-pyridine (caractérisée par son picrate) ; ceci montre que la triméthylamine obtenue dans la pyrolyse ne provient pas de l'atome d'azote basique correspondant à celui de l'ibogaïne ou de la voacangine. Cette triméthylamine provient donc de l'autre atome d'azote basique tertiaire, de pK 7,14 contenu dans la molécule de la voacamine.

Nous avons pensé expliquer la formation de triméthylamine, en comparant cette pyrolyse au comportement des esters de γ et δ -amino-acides N-dialcoylés étudiés par Willstätter (28). Par chauffage, ces esters se décomposent en amine tertiaire et lactone.

Dans le cas de la voacamine, il peut s'agir d'un diester méthylique comportant un enchaînement tel que le groupe tertiaire $N - CH_3$ puisse dans les conditions de la pyrolyse subir une double bétainisation irréversible, avec formation de triméthylamine et de CO_2 et création d'une double liaison.

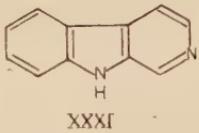
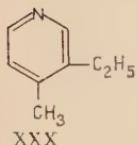
D'après ces résultats, on pourrait en première approximation situer ainsi les 6 atomes d'oxygène de la voacamine : 4 atomes d'oxygène font partie de deux esters méthyliques, 1 atome d'oxygène appartient à un groupement méthoxy-5 indole. Il semble que nous devions considérer le sixième atome d'oxygène comme très vraisemblablement engagé dans un éther de phénol, reliant la partie « voacangique » de la voacamine au reste de la molécule.

Ajoutons que l'étude du résidu de pyrolyse est rendue difficile par sa très faible solubilité dans les solvants usuels.

LA DÉSHYDROGÉNATION DE LA VOACAMINE par le sélénium, à 300°-310°, nous a permis d'apporter quelques éclaircissements sur la structure du squelette de la voacamine. Nous avons fractionné les produits de la réaction en 3 parties :

1^o *La fraction bases fortes*, qui a été étudiée par chromatographie sur alumine de faible activité. Dans les portions élues par le benzène-éther (9-1), nous avons pu mettre en évidence après entraînement par la vapeur d'eau, de la méthyl-4 éthyl-3 pyridine (β -collidine), XXX, caractérisée sous forme de picrate $C_8H_{11}N$, $C_6H_3O_7N_3$, F : 148° dont le spectre I.-R. est superposable à celui d'un picrate de β -collidine de référence (spectre n° 17).

Les fractions élues par l'éther-méthanol (19-1), chromatographiées à nouveau sur alumine, nous ont donné, dans les portions élues également par l'éther-méthanol, une substance qui, purifiée par sublimation, a été analysée sous forme de picrate ($C_{17}H_{11}O_7N_5$). Cette base cristallisée, de formule brute $C_{11}H_8N_2$, F : 198° n'est autre que le nor-harmane XXXI.



Son spectre I.-R. (n° 18) est parfaitement identique à celui d'un échantillon de nor-harmane que nous avons préparé par synthèse selon la méthode de Hahm. Son spectre U.-V. est caractéristique : max. : 235 m μ ($\log \epsilon = 4,65$), 290 m μ (4,28), 335 m μ (3,82) et 348 m μ (3,78).

2^o *Fractions bases faibles* : qui n'ont pas donné de produit cristallisé.

3^o *Fractions neutres* : la chromatographie de la fraction neutre conduit à l'isolement d'un composé cristallisé, F : 280°-283°, obtenu par sublimation des fractions élues par l'éther-méthanol (98-2). Le spectre U.-V. révèle le chromophore méthoxy-5 indole. L'analyse élémentaire montre qu'il s'agit probablement d'un mélange.

Ces résultats montrent que la molécule de la voacamine est constituée de deux fragments *indoliques*, mais de structures nettement différentes :

— l'un de ces fragments est de type ibogaïne, ou mieux voacangine, comme le montrent les expériences de saponification, de réduction et de fusion alcaline :

— l'autre fragment doit comporter le squelette N-méthyl-tétrahydro-nor-harmane puisque la déshydrogénération sélénierée nous a donné du

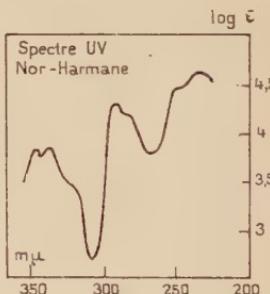


Fig. 3.

nor-harmane et qu'il existe dans la voacamine un N — CH₃ différent des azotes indoliques.

Remarquons que, sur les quatre « hydrogènes actifs » dosables dans la voacamine, deux font partie des NH indoliques, les deux autres figurant vraisemblablement dans la molécule sous forme de CH₂ « activé ».

Nous verrons plus loin comment nous pouvons proposer pour la voacamine en s'appuyant en particulier sur des hypothèses biogénétiques et à titre d'exemple, une structure de travail, interprétant les résultats expérimentaux.

Nous donnerons auparavant un court aperçu sur les alcaloïdes dont la molécule présente une structure bipartite (« bis-alcaloïdes ») et passerons en revue quelques hypothèses de biosynthèse qu'il est possible de proposer pour les alcaloïdes de l'Iboga ou du Voacanga, en plus de celles existant déjà pour les alcaloïdes indoliques.

TROISIÈME PARTIE

Généralités sur les alcaloïdes à « molécules doublées ».

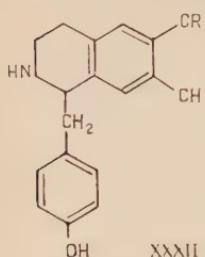
Comme nous le montrons plus loin, parmi les alcaloïdes des Voacanga, la voacamine et la voacorine sont des molécules « doublées », c'est-à-dire qu'elles sont formées par deux enchaînements indoliques.

On a déjà décrit quelques alcaloïdes répondant à une structure de ce type, où l'on observe un doublement de l'élément de base de la molécule :

— La *geissospermine* extraite du Pao-pereira, étudiée tout d'abord par Bertho et ses collaborateurs (29), puis par Wiesner, Ridéout et Manson (30) et enfin, plus récemment, au laboratoire du Professeur M. M. Janot, par L. O. Bejar (31 et 23), s'est révélée posséder une molécule en C₄₁H₅₀O₃N₄ : elle peut être scindée par hydrolyse chlorhydrique en deux fragments : l'un, indolique, en C₂₂ et l'autre, dihydroindolique, en C₁₉, liés entre eux par un pont éther d'érol.

— Récemment, P. Karrer et ses collaborateurs, poursuivant leurs remarquables recherches sur les alcaloïdes des curares (32), ont montré que certains alcaloïdes des curares en calebasses (C-alcaloïdes), doivent être considérés comme des molécules doublées. Il s'agit de composés de structure indolique ou dihydroindolique : ainsi, d'après les études faites par les auteurs suisses sur les pierates de leurs dérivés N-méthylés, on doit, pour les alcaloïdes suivants abandonner les formules anciennes en C₂₀ pour des formules en C₄₀, sans préjuger de la nature des liaisons reliant entre elles les deux parties de la molécule : curarine : C₄₀H₄₄N₄O ; C-dihydrotoxiferine : C₄₀H₄₆N₄⁺ ; C-calebassine : C₄₀H₅₀N₄O₂ ; C-alcaloïde D : C₄₀H₄₆N₄O₂.

Un autre exemple de structures alcaloïdiques, se rattachant aux molécules doublées, est fourni par le groupe assez vaste et bien connu aujourd'hui des *bis-benzylisoquinoléines* provenant des Ménispermacées et de familles voisines, telles que Berbéracées, Magnoliacées et également de certaines Loganiacées du genre *Strychnos*. Ces alcaloïdes sont constitués par l'assemblage de deux molécules d'un composé benzylisoquinoléique, la cochlaurine (XXXII, R = CH₃) ou de son dérivé démethylé, la nor-cochlaurine (R = H). Ce sont des molécules en C₃₄, C₃₆ ou C₃₈, portant un certain nombre de fonctions phénols ou de groupements méthoxyles et la liaison entre les deux parties de la molécule est réalisée par des ponts éther de phénols (46). On peut classer ces alcaloïdes suivant le nombre de ces liaisons : une, deux ou trois. Signalons en particulier que, parmi les alcaloïdes contenant deux liaisons éther de phénols, figurent des constituants des *curares en tubes* (curares provenant le plus souvent du genre *Strychnos*), tels que la *d-tubocurarine*, la *chondrodendrine*, l'*isochondrodendrine*, etc.

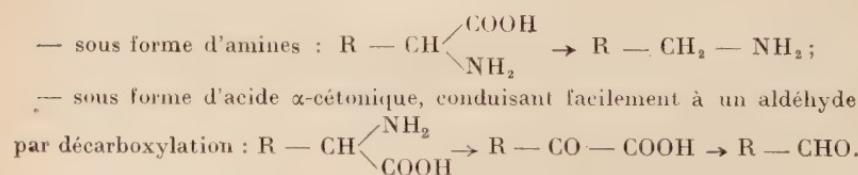


CR
CH
HN
CH₂
OH
XXXII

du genre *Strychnos*), tels que la *d-tubocurarine*, la *chondrodendrine*, l'*isochondrodendrine*, etc.

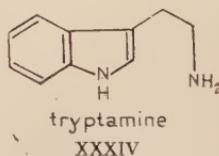
Biogénèse des alcaloïdes : hypothèses générales. — Il est classique depuis les travaux de Robinson (38) et de Winterstein (39), de considérer les acides aminés comme les précurseurs biogénétiques des alcaloïdes. En particulier, pour les alcaloïdes indoliques, il est admis (et les synthèses de Hahn dans la série de la yohimbine le confirment), que les deux précurseurs fondamentaux sont le *tryptophane* et la *phénylalanine*.

Dans un organisme vivant, les α -amino-acides, grâce à l'intervention de diastases, décarboxylases, désaminases, déshydrogénases, peuvent réagir sous deux formes principales :

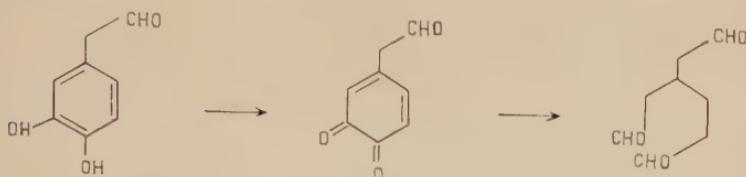


Dans toutes les hypothèses biogénétiques, l'enchaînement indolique des alcaloïdes est apporté par le *tryptophane*, sous la forme de son produit de décarboxylation, la *tryptamine* XXXIV.

Quant à la formation des autres cycles, on envisage l'intervention d'autres acides aminés.



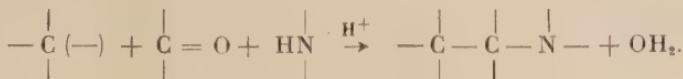
tels que la phénylalanine, la tyrosine, ou la dioxyphénylalanine, réagissant sous forme aldéhydique. En particulier, cette dernière (dopa), comme l'a montré Woodward (40), peut se conduire en définitive comme un trialdéhyde, après passage de la forme ène-diol à la forme tautomère dicétionique qui se coupe selon le schéma suivant, cette forme trialdéhyde lui conférant un caractère particulièrement réactif :



Dans l'organisme vivant, la dopa peut d'ailleurs suivre plusieurs voies métaboliques différentes : suivant le cas, le cycle benzénique peut subir une coupure, soit au voisinage de la chaîne latérale, soit au voisinage d'un hydroxyle phénolique : ces différents modes d'ouverture de cycle peuvent également être envisagés dans les hypothèses biogénétiques concernant les alcaloïdes.

Enfin, rappelons que le glycocolle, sous sa forme aldéhyde, n'est autre que l'aldéhyde formique, qui constitue l'élément de biosynthèse à un seul carbone, permettant des fermetures de cycles, ou la création de groupements méthyle.

La réaction fondamentale énoncée par Robinson et Schopf (38 et 41) puis précisée par Woodward consiste en la condensation d'une amine ou d'une imine, avec un carbonyle ou son équivalent et un centre anionoïde :



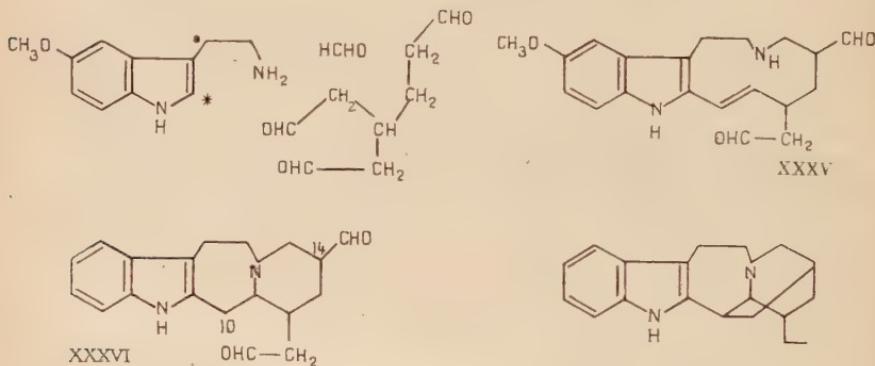
Les hypothèses de biogenèse dans le domaine des alcaloïdes se sont révélées très fécondes depuis leur introduction par Robinson en 1917. Elles permettent en effet d'interpréter les réactions chimiques effectuées au laboratoire et de faire un choix entre les diverses possibilités de structure, en ne retenant que celles qui semblent les plus réalisables *in vivo* à partir des précurseurs classiques.

Le plus bel exemple dans ce domaine est l'hypothèse de Woodward sur la biogenèse de la strychnine, qui lui a permis de prévoir l'enchaînement de plusieurs cycles ayant qu'il ne fut démontré par l'étude aux rayons X et par la synthèse totale de cet alcaloïde.

Le mode d'enchaînement des amino-acides dans la biogenèse des alcaloïdes indoliques a été exposé dans les hypothèses de M. M. Janot,

R. Goutarel et leurs collaborateurs, principalement en ce qui concerne la corynanthéine, la yohimbine et la cinchonamine (42-44).

Biogénèse des alcaloïdes de l'Iboga. — La première hypothèse biogénétique concernant les alcaloïdes de l'Iboga fut proposée par R. Goutarel (7) (51). Il ne s'agit pas d'une biosynthèse du type classique comme dans la série de la yohimbine, étant donné la présence dans la molécule de l'ibogaïne d'un cycle azoté heptatomique et la possibilité d'obtenir des dérivés substitués en $\beta\beta'$, sur le cycle pipéridinique. La dioxyphénylalanine réagit, sous forme de trialdéhyde, avec la méthoxy-5 tryptamine. La condensation se fait d'une part grâce à un centre anionoïde « en méta » de la chaîne latérale de la dopa, avec intervention du formol et d'autre part grâce au centre anionoïde en α de l'azote indolique et à l'un des carbonyles du trialdéhyde, en même temps qu'il se crée une double liaison, ce qui conduit à l'intermédiaire XXXV, dans lequel le voisinage d'une double liaison et d'un NH permet une nouvelle cyclisation qui forme le dérivé tétracyclique XXXVI par condensation du type Michael.



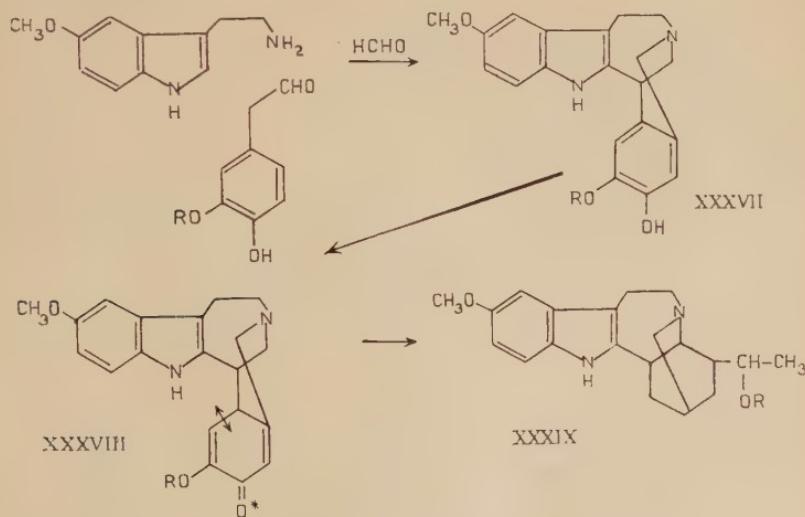
Telle qu'elle, cette hypothèse, présentée dès 1954, rendait compte de la formation du squelette de l'ibogaïne, seule la cyclisation terminale est à réviser d'après les dernières acquisitions sur la structure de cet alcaloïde. Cette dernière cyclisation est réalisée entre le CHO fixé en 14 et le carbone 10, situé en α de l'indole, ce qui laisse la chaîne éthyle libre sur cette molécule.

Très récemment (45), W. I. Taylor a proposé la même hypothèse de biogénèse, présentée dans un ordre un peu différent, mais mettant en jeu l'acide cétonique correspondant à la dioxyphénylalanine, ce qui permet de placer la fonction ester de la voacangine au bon endroit.

En étudiant les diverses possibilités de coupure biologique du cycle de la dioxyphénylalanine, nous pouvons concevoir un autre type de

biogénèse, où l'on envisage une rupture de ce cycle au voisinage de la chaîne latérale.

Nous avions tout d'abord proposé un schéma de biogénèse des alcaloïdes du groupe de l'ibogaïne, faisant intervenir la tyrosine (22), mais, à la suite de la découverte de l'iboxygaïne, nous avons modifié quelque peu cette hypothèse, en mettant en jeu la «dopa» dont l'un des hydroxyles phénoliques est substitué. Dans un premier temps, les trois précurseurs : méthoxy-5-tryptamine, dopa sous forme aldéhydique et formol, se combinent (grâce au centre anionoïde en α de l'azote indolique) pour constituer l'intermédiaire XXXVII, qui passe sous forme tautomère mono-cétonique XXXVIII et peut subir une coupure au voisinage de la chaîne latérale de la dopa. Le développement du cycle ainsi rompu permet une cyclisation du carbone * avec le carbone en α de l'azote basique, ce qui place la chaîne latérale de l'ibogaïne en bonne position XXXIX.



Cette cyclisation crée donc une chaîne latérale de la forme

$$-\text{CH} - \text{CH}_3$$

 et cet intermédiaire peut servir de forme de passage
 |
 OR

vers plusieurs types d'alcaloïdes :

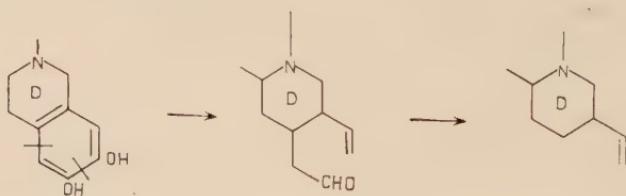
1^o La réduction enzymatique de la chaîne latérale, conduit à l'ibogaïne (chaîne latérale — CH₂ — CH₃).

2^o Si R = H, il s'agit de l'iboxygaïne (chaîne latérale — CHOH — CH₃).

3^o On entrevoit également le passage aux alcaloïdes du type de la voacamine, où R est constitué par le squelette de l'harmane, la liaison entre les deux parties de la molécule étant constituée par un éther de phénol.

4^o Enfin, on peut envisager une transposition sur la chaîne latérale, conduisant à un alcool primaire (chaîne latérale CH₂ — CH₂OH) comme c'est le cas pour la *voacangarine*, alcaloïde très récemment isolé du Voaganga par Stauffacher (50) pendant la rédaction de notre travail (février 1958). Cet alcaloïde correspond à la voacangine, mais le carbone terminal de la chaîne latérale porte une fonction alcool primaire.

La combinaison des deux modes de coupure du cycle de la dioxyphénynylalanine a été envisagée par Karrer et ses collaborateurs (47) pour la biogénèse de la mélinonine G, identique à la flavopréirine (23). Les auteurs suisses admettent l'élimination de la chaîne aldéhydique du corynanthéal par scission au voisinage du cycle D, comme nous l'avons envisagé plus haut.



Interprétation des réactions effectuées sur la voacamine ; hypothèses sur la structure de cet alcaloïde. — Les analyses élémentaires ont fait adopter pour la voacamine une formule brute en C₄₅H₅₆O₆N₄ (soit un poids moléculaire de 749), ce qui correspond sensiblement au double des molécules habituellement rencontrées chez les alcaloïdes indoliques. Il semble bien en effet qu'on ait affaire à une molécule formée par doublement des structures classiques, comme le montrent les arguments suivants :

1^o La mesure du poids moléculaire par la méthode de Rast est inapplicable et on doit faire appel à d'autres techniques :

La détermination potentiométrique effectuée sur cet alcaloïde conduit à la valeur expérimentale de 367 pour un équivalent ; comme la voacamine possède deux azotes basiques de pK 5,45 et 7,14, le calcul conduit donc pour cet alcaloïde à un poids moléculaire de 734, acceptable pour la valeur déduite de l'analyse élémentaire, 749.

Nous avons appris également que des auteurs belges, par une méthode physique nouvelle, auraient trouvé une valeur très proche de celle donnée par la formule en C₄₅.

2^o Le dosage des groupements fonctionnels est également en faveur d'une telle formule, puisqu'on trouve pour C₄₅H₅₆O₆N₄ : 3 méthoxy et 1 N — CH₃, chiffres qui seraient ramenés à 1,5 et 0,5 pour une structure indolique classique, ce qui serait impossible.

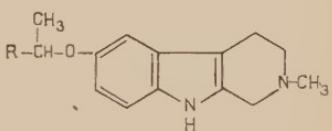
Les réactions de dégradation effectuées sur la voacamine nous ont

montré, comme il est exposé ci-dessus, que cet alcaloïde possède deux parties différentes :

- une partie de la molécule est identique à la voacangine ;
- l'autre partie possède le squelette du nor-harmane ; elle porterait le groupement $\text{N} - \text{CH}_3$.

Nous pouvons envisager entre ces deux fragments deux points de liaison :

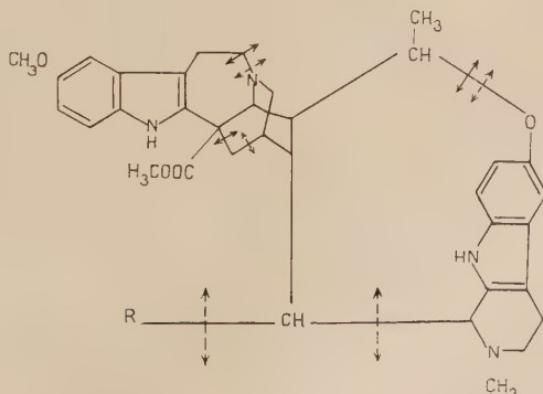
1^o Le spectre U.-V. de la voacamidine est du type méthoxy-5 indole, mais les valeurs du $\log \varepsilon$ correspondent à la sommation de deux chromophores méthoxy-5 indole. On peut donc penser que la partie « voacangique » et la partie « harmane » sont reliées par un pont éther de phénol, joignant la chaîne latérale de la voacangine au carbone de l'harmane situé en 5 du noyau indole, c'est-à-dire en « para » de l'azote indolique, selon le schéma ci-contre :



Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que par oxydation chromique de la voacamidine selon la méthode de Kuhn-Roth modifiée, seul l'acide acétique peut être mis en évidence, ce qui indique l'absence de chaîne éthyle.

2^o La déshydrogénération séleniée de la voacamidine nous ayant donné de la β -collidine, le CH_3 de cette dernière peut constituer un second point d'attache entre les deux éléments structuraux de la molécule.

Ceci nous permet de proposer le schéma suivant XL, tenant compte de ces dernières remarques.



D'après ce schéma, il est possible d'envisager deux modes de coupures lors des dégradations : a) dans la fusion potassique, une coupure selon \longleftrightarrow qui conduit à la $\beta\beta'$ -méthyl-éthyl-pyridine ;

b) lors de la déshydrogénéation sélénierée, une coupure suivant \leftrightarrow qui donne naissance à la β -collidine.

La formule brute de la voacamine correspondant, rappelons-le, à C₄₅H₅₆O₆N₄, l'hypothèse de structure ci-dessus rend compte de la position de 35 atomes de carbone et de 39 atomes d'hydrogène, ainsi que des 4 atomes d'oxygène et des 4 atomes d'azote et elle comporte 9 cycles.

Il reste donc à placer : 10C, 17H et 2O, sachant que parmi ces atomes figurent : 1COOCH₃, 1C — CH₃.

Comme la voacamine ne possède pas de double liaison hydrogénable, sa formule doit comporter 10 cycles ; un certain nombre des éléments restants sont donc engagés dans un cycle. On peut imaginer celui-ci dans la position correspondant au squelette yohimbique, la fonction ester méthylique étant placée sur ce cycle comme elle l'est dans la yohimbine ; seul resterait donc dans ce cas le C — CH₃ d'emplacement indéterminé.

Partie expérimentale.

Les points de fusion, pris en tube capillaire sont corrigés.

Les spectres U.-V. ont été déterminés en solution alcoolique, avec le spectrophotomètre « Unicam ».

Les spectres I.-R. ont été effectués dans le nujol avec le spectrographe à double faisceau « Baird ».

Les chromatographies ont été réalisées sur « oxyde d'aluminium standardisé pour l'analyse d'adsorption chromatographique d'après Brockmann préparé par Merck »; pour la présentation des résultats, nous avons groupé les fractions de chromatographie correspondant à un même solvant.

$$pK : \quad \text{il s'agit de } pK'A, K'A = \frac{(B)(H^+)}{(BH^+)}$$

Extraction des alcaloïdes de l'Iboga. — 7,350 kg de poudre de racines d'Iboga sont épuisés par lixiviation avec de l'alcool à 70°, après macération préalable dans le percolateur. L'opération est poursuivie jusqu'à ce que le liquide extractif ne renferme plus d'alcaloïdes (réaction de Mayer négative). Le percolat est concentré sous vide, au bain-marie, pour chasser l'alcool. La solution aqueuse obtenue est alcalinisée par du carbonate disodique et extraite par de l'acétate d'éthyle.

Bases fortes : la solution d'acétate d'éthyle est traitée par de l'acide acétique et la phase acide obtenue est alcalinisée à l'ammoniaque et extraite à l'éther. Les solutions éthérrées réunies sont lavées à l'eau, séchées sur sulfate de sodium anhydre et évaporées à sec, laissant un

résidu alcaloïdique brut pesant 345 g, soit un rendement en bases fortes de 47 g/kg.

Bases faibles : après l'extraction des bases fortes, la solution d'acétate d'éthyle est traitée par de l'acide sulfurique à 5 p. 100. La phase acide est ensuite alcalinisée par de l'ammoniaque et extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée et distillée à sec, laissant un résidu pesant 17 g, soit un rendement en bases faibles de 2,3 g/kg.

Chromatographie des bases fortes de l'Iboga. Isolement de l'Iboxygaïne. — 35 g d'alcaloïdes bruts sont dissous dans du benzène : la solution est filtrée, laissant un insoluble pesant 10,6 g et passée sur une colonne de 750 g d'alumine. Les éluations sont faites par fractions de 1 litre de solvant :

Les fractions éluées au benzène renferment l'ibogamine et l'ibogaïne.

L'iboxygaine est obtenue dans les fractions éluées par l'éther ; elle cristallise lors de la distillation du solvant.

TABLEAU I

Fractions	Solvant	Volume	Poids brut	Poids crist.	F
I-7	Benzène	1 000 cm ³ × 7	8,493 g	5,890 g	
8-17	Éther	1 000 " × 10	6,512 "	1,970 "	
18-24	Éther + 2 p. 100 MeOH	1 000 " × 7	1,965 "		
25-29	Éther + 20 p. 100 MeOH	1 000 " × 5	1,060 "		
30-34	Méthanol	1 000 " × 5	0,485 "		
					Iboxygaine

On obtient ainsi 1,970 g d'iboxygaine cristallisée, soit un rendement de 2,64 g/kg d'alcaloïdes bruts.

IBOXYGAINÉ : C₂₀H₂₆O₂N₂ : beaux cristaux blancs, assez peu solubles dans les solvants organiques. Après plusieurs recristallisations dans l'acétate d'éthyle et sublimation (210°-220° sous 0,01 mm) le point de fusion se stabilise à 234°. (α)_D = -5 (CHCl₃c = 1).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,59 ; H, 8,03 ; O, 9,8 ; N, 8,58. — Tr. : C, 73,4 ; H, 8,0 ; O, 10,0 ; N, 8,5.

1OCH₃ : Calc. p. 100 : 9,55 ; tr. : 9,1 ; 1C — CH₃ : Calc. p. 100 : 4,60 ; tr. : 4,60 ; 2''H'' : Calc. p. 100 : 0,61 ; tr. : 0,62.

Spectre U.-V. : maximums λ mμ 228 (log ε = 4,46) ; 288 (log ε = 4,0).

Spectre I.-R. : bande NH à 3 μ ; bande OH très large, s'étendant de 3,2 à 3,6 μ ; 2 bandes méthoxy-indole (identiques à celles de l'ibogaïne) vers 6,1 à 6,3 μ.

Étude de la chaîne latérale de l'iboxygaïne. — 1^o Par oxydation selon la méthode de Kuhn-Roth modifiée, suivie de la chromatographie sur papier des acides volatils formés, seul de l'*acide acétique* peut être caractérisé, ce qui exclut la possibilité d'une chaîne latérale éthyle.

2^o Quelques milligrammes d'iboxygaïne sont mis en suspension dans 2 cm³ d'eau. On ajoute 5 cm³ de solution d'iode 0,1 N, puis goutte à goutte une solution de potasse à 10 p. 100. En tiédissant quelques instants au bain-marie, on perçoit l'odeur caractéristique de l'iodoforme (réaction de l'enchaînement — CHOH — CH₃).

Tosylate d'iboxygaïne. — 780 mg d'iboxygaïne et 880 mg de chlorure d'acide *p*-toluène sulfonique sont dissous dans 10 cm³ de pyridine anhydre ; au bout de quelques minutes, apparaissent des cristaux blanches. Après 24 heures de repos, on évapore à sec, sous vide, au bain-marie ; on reprend par 10 cm³ d'éthanol et 10 cm³ de chloroforme et évapore à nouveau à sec pour chasser la pyridine. On dissout ensuite le résidu dans 5 cm³ de méthanol et ajoute quelques centimètres cubes d'éther ; par agitation apparaissent d'abondants cristaux blanches. Après repos à la glacière, on essore ces cristaux et les lave avec un mélange de méthanol et d'éther. 922 mg de *p*-toluène sulfonate d'iboxygaïne sont ainsi obtenus.

Après recristallisation dans le méthanol-éther, le point de fusion se stabilise à F : 257° (α)_D — 30 (alcool *c* = 0,5).

Anal. pour C₂₇H₃₂O₄N₂S : Calc. p. 100 : C, 67,48 ; H, 6,71 ; S, 6,66. — Tr. : C, 68,0 ; H, 6,7 ; S, 6,8.

1C — CH₃ : Calc. p. 100 : 3,1 ; tr. : 1,49.

Spectre I.-R. : bandes à 8,56 ; 8,95 ; 9,71 ; 9,94 μ (ion « tosyle »).

Détermination potentiométrique : comportement d'une base très forte (pas de *pK*).

Hydrogénéation catalytique du tosylate d'iboxygaïne. — 100 mg de tosylate d'iboxygaïne, dissous dans l'éthanol, sont agités pendant 6 heures, en atmosphère d'hydrogène, avec 1 cm³ de suspension alcoolique de nickel de Raney. Après filtration qui élimine le catalyseur, la solution est évaporée à sec ; le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et on extrait par l'éther après alcalinisation à l'ammoniaque ; l'extrait éthétré est pratiquement nul. Une nouvelle extraction par le chloroforme, après alcalinisation par la soude, est également sans résultat (base ammonium quaternaire).

Comportement du tosylate d'iboxygaïne avec les échangeurs d'ions. — 1^o On met en solution 40 mg de tosylate dans 5 cm³ d'eau distillée et 1 cm³ d'éthanol. Cette solution est passée sur une petite

colonne de résine cationique (Amberlite I. R.-120) en cycle hydrogène ; l'effluent est acide ; on l'évapore à sec et, par sublimation, on obtient quelques milligrammes de cristaux blanches, F : 104°, solubles dans l'eau et de caractère nettement acide. Il s'agit d'acide *p*-toluène sulfonique.

2^o 107 mg de tosylate d'iboxygaïne sont dissous dans 5 cm³ d'éthanol à 20 p. 100. Cette solution, qui ne précipite pas avec le nitrate d'argent, est passée sur une petite colonne de résine anionique (Amberlite I. R. A.-410) en cycle chlorure. L'effluent donne un précipité avec le nitrate d'argent. On l'évapore à sec et obtient un résidu de 70 mg qui, par trituration avec de l'éther, donne des cristaux en aiguilles de chlorhydrate, qu'on essore et recueille.

Une solution de quelques centigrammes de tosylate d'iboxygaïne dans l'eau est additionnée d'une solution d'iodure de sodium : il apparaît un précipité (iodure d'ammonium quaternaire).

Oxydation de l'iboxygaïne par la méthode d'Oppenauer. — 1^o On place dans un ballon 845 mg d'iboxygaïne (séchée à 110° sous vide) avec 4,9 g de phénate d'aluminium et ajoute 25 cm³ de xylène et 25 cm³ de cyclohexanone, puis porte à l'ébullition pendant 48 heures en atmosphère d'azote. On dilue ensuite par un volume d'acétate d'éthyle et lave 5 fois avec 100 cm³ de soude N. La solution alcaline est lavée avec un peu d'acétate d'éthyle, qui est joint à la phase organique ; celle-ci, après lavage à l'eau, est épuisée par agitation avec de l'acide sulfurique N (8 fois 50 cm³). Les solutions acides, réunies, sont lavées à l'éther, puis alcalinisées par l'ammoniaque et on procède à une extraction par de l'acétate d'éthyle ; cette dernière phase organique, lavée à l'eau, est évaporée à sec, laissant un vernis jaune, à odeur de cyclohexanone, pesant 900 mg. Le produit de la réaction n'a pas cristallisé.

2^o Même réaction, par la technique à la fluorénone et au butylate tertiaire de potassium : 610 mg d'iboxygaïne et 770 mg de *t*-butylate de potassium sont chauffés, dans le benzène, à reflux pendant 4 heures avec 1 020 mg de fluorénone, en atmosphère d'azote. Puis, le produit de réaction est traité comme ci-dessus et conduit à un résidu pesant 270 mg, qui n'a pas cristallisé.

Dans les deux techniques, on obtient le même produit amorphe, de spectre I.-R. identique : bande C = O à 5,9 μ.

Réduction de la cétone par le borohydrure de potassium. — 284 mg de la cétone précédente sont dissous dans 20 cm³ de méthanol et agités pendant 7 heures en présence de 300 mg de borohydrure de potassium. On dilue ensuite le milieu réactionnel avec 200 cm³ d'eau et extrait par du chlorure de méthylène. Par distillation du solvant, on obtient 280 mg de produit amorphe.

Spectre I.-R. : bande OH vers 3 μ.

Ce produit est transformé en chlorhydrate qu'on obtient cristallisé par trituration dans l'éther.

Réduction de la cétone par la méthode de Wolf-Kischner. — 123 mg de cétone sont dissous dans 7 cm³ d'éthylène glycolate de sodium (à 5 p. 100 Na) et on ajoute 0,7 cm³ d'hydrate d'hydrazine, puis on porte à l'ébullition à reflux pendant 4 heures à 210° sur un bain métallique.

Après refroidissement, on dilue à l'eau et extrait par de l'éther (4 fois 30 cm³). L'éther, lavé, séché et distillé, laisse 120 mg de produit amorphe qui par sublimation fournit 113 mg de vernis.

Spectre I.-R. identique à celui du produit de réduction par le borohydru. On obtient également un chlorhydrate cristallisé.

Extraction des alcaloïdes des écorces de tronc de « Voacanga africana ». — PRINCIPE. — Les alcaloïdes sont extraits par lixiviation de la poudre d'écorces, avec de l'alcool à 70°. Le percolat est concentré sous pression réduite de façon à chasser l'alcool. La phase aqueuse résiduelle est extraite, sans alcaliniser par de l'acétate d'éthyle.

Cette extraction donne une première solution (*solution I*) contenant la voacamine, de la vobtusine et la voacangine.

La phase aqueuse est ensuite alcalinisée par du carbonate de sodium, puis extraite par agitation avec de l'acétate d'éthyle. On obtient une deuxième solution (*solution II*), contenant la voacorine et la voacamnine.

Chacune de ces solutions alcaloïdiques (I et II) est extraite d'abord par agitation avec un acide faible (acide acétique) qui permet de séparer les bases fortes (voacamine et vobtusine dans la solution I), voacorine et voacamnine dans la solution II), puis avec un acide fort (acide chlorhydrique) qui permet d'isoler les bases faibles (voacangine dans la solution I), la solution II ne contenant pratiquement pas de bases faibles.

TECHNIQUE. — 1^o *Percolation.* — 1 000 g de poudre d'écorces de *Voacanga africana* sont placés dans une allonge à lixiviation en verre. Après une humectation préalable à l'alcool à 70° et une macération d'une nuit, la lixiviation est conduite lentement avec le même solvant, jusqu'à extraction totale des alcaloïdes (réaction de Mayer négative) (environ 10 litres). Ce percolat alcoolique est distillé dans un ballon de verre, sous pression réduite, à une température inférieure à 50°. On arrête la distillation quand le résidu aqueux est d'environ 1 litre.

2^o *Solution I.* — Dans le ballon ayant servi à la distillation, il reste outre la phase aqueuse, un précipité goudronneux, brun noirâtre, adhérant aux parois. Sans enlever la phase aqueuse, on ajoute dans le ballon 500 cm³ d'acétate d'éthyle neutre et fraîchement distillé. Par

agitation, on assure une dissolution à peu près complète du résidu solide. Le contenu du ballon est alors transvasé dans une ampoule à décantation de deux litres. On agite vigoureusement, laisse décanter et soutire la phase aqueuse. Celle-ci est épuisée à nouveau par agitation avec deux fois 250 cm³ puis 100 cm³ d'acétate d'éthyle.

Les quatre extraits d'acétate d'éthyle sont réunis, lavés par agitation avec 200 cm³ d'eau.

La solution d'acétate d'éthyle ainsi obtenue constitue la *solution I.*

3^e Solution II. — La phase aqueuse précédemment extraite par de l'acétate d'éthyle est placée dans un ballon de 3 litres. On ajoute 500 cm³ d'acétate d'éthyle, puis peu à peu et en agitant, du carbonate neutre de sodium jusqu'à pH 9.

Le contenu du ballon est transvasé dans une ampoule à décantation de 2 litres. On agite vigoureusement, laisse décanter et soutire la phase aqueuse. Celle-ci est extraite à nouveau par agitation avec deux fois 250 cm³ puis 100 cm³ d'acétate d'éthyle. Les quatre extraits d'acétate d'éthyle sont réunis et lavés par agitation avec 200 cm³ d'eau. Ils constituent la *solution II.*

TRAITEMENT DE LA SOLUTION I. — *Solution acide de bases fortes I. A.* — La solution I est agitée successivement, dans une ampoule à décantation, avec 500, 250, 250 et 100 cm³ d'acide acétique dilué à 5 p. 100. Chaque fraction de solution acétique est lavée avec un peu d'acétate d'éthyle. Les quatre fractions acides, réunies, constituent la solution acide de bases fortes I. A.

Bases fortes I. A. — La solution acétique précédente est alcalinisée à l'ammoniaque et extraite par l'acétate d'éthyle (500 + 250 + 250 + 100 cm³). Les phases organiques, lavées à l'eau, sont réunies, séchées sur SO₄Na₂ anhydre et distillées à sec au bain-marie, en s'aidant du vide en fin d'opération, ce qui laisse un résidu de 9,89 g, constituant les bases fortes I. A.

Solution acide de bases faibles I. B. — La solution I (après extraction acétique) est agitée avec de l'acide chlorhydrique à 5 p. 100 (10 fois 100 cm³). Les solutions chlorhydriques, lavées avec un peu d'acétate d'éthyle, sont réunies et constituent la solution acide des bases faibles I. B.

Bases faibles I. B. — La solution chlorhydrique ainsi obtenue est extraite par l'acétate d'éthyle (500 + 250 + 250 + 100 cm³) après alcalinisation à l'ammoniaque. Les phases organiques, réunies, sont lavées à l'eau, séchées sur SO₄Na₂ anhydre, puis distillées à sec au bain-marie, laissant un résidu de bases faibles I. B., pesant 1,93 g.

TRAITEMENT DE LA SOLUTION II. — La solution II est traitée de la façon décrite ci-dessus pour la solution I.

On obtient ainsi 27,2 g de bases fortes II. A. et 0,193 g de bases faibles II. B.

Purification des bases I_A. — 134 g de bases fortes brutes (provenant de 13,5 kg d'écorces de *Voacanga africana*) sont dissous dans de l'éther ; on filtre sur verre fritté pour éliminer un léger insoluble, puis la solution éthérée est chromatographiée sur 700 g d'alumine (tableau II).

TABLEAU II

Fractions	Éluant	Volume	Point brut
I	Éther	1 500 cm ³ .	90 g
2-4	—	3 000 "	44,978 "
5	Méthanol	2 000 "	12,300 "

La première fraction donne 90 g d'alcaloïde brut qui, par reprise au méthanol et chauffage, fournit 31 g de cristaux blancs qu'on essore et séche ; ils sont constitués par de la *voacamine*.

Les fractions 2, 3 et 4, par reprise au méthanol, laissent déposer des cristaux qu'on essore et redissout dans le chlorure de méthylène, par addition de méthanol et chauffage, on obtient 742 mg de fins cristaux blancs constitués par de la *vobtusine*.

Sulfate de voacamine. — 31 g de voacamine brute obtenue précédemment sont dissous dans 400 cm³ d'éther. On filtre pour éliminer un peu de vobtusine, insoluble dans ce solvant et on ajoute à la solution éthérée 186 cm³ de SO₄H₂ 0,75 N. Après une agitation vigoureuse, on porte à la glacière. 48 heures après on recueille le sulfate de voacamine qui a cristallisé au fond de l'rlenmeyer, l'essore et le lave avec de l'eau glacée saturée d'éther, puis avec de l'éther. On laisse ensuite à l'essiccateur sous vide, jusqu'à poids constant. Nous avons ainsi obtenu 32,100 g de sulfate de voacamine.

Préparation de la voacamine à partir du sulfate. — 32,1 g de sulfate de voacamine sont dissous dans un litre d'eau distillée. On alcalinise à l'ammoniaque et extrait par 500, 200, 200 et 100 cm³ d'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre et distillée. En fin de distillation, on ajoute dans le ballon 100 cm³ de méthanol et laisse au bain-marie jusqu'à début de cristallisation.

Après repos à la glacière, on essore et lave avec un peu de méthanol les cristaux de voacamine qu'on sèche à l'exsiccateur.

Nous avons obtenu ainsi 24,94 g de voacamine.

Obtention de la voacamine pure. — 24,94 g de voacamine précédemment extraite à partir de son sulfate, sont dissous dans du benzène et chromatographiés sur une colonne de 750 g d'alumine (tableau III).

TABLEAU III

Frac-tions	Éluant	Volume	Poids	Poids crist.	Point de fusion
1- 9	Benzène	1 000 cm ³ × 9	10,819 g	8,516 g	223°-227°
10-12	Éther	1 000 " × 3	10,555 "	8,040 "	223°-227°
13-15	Éther	1 000 " × 3	1,075 "	0,654 "	245°-248°
16	Méthanol	1 000 "	4,050 "		

Les fractions 1 à 12 (voacamine pure) sont réunies. C'est sur ce produit purifié que seront effectuées les réactions de dégradation de la voacamine.

Traitemennt des bases faibles I_B. — Une première séparation est effectuée en chromatographiant 37 g de bases I_B sur une colonne de 1 kg d'alumine. Les fractions éluées successivement sont cristallisées dans le méthanol (tableau IV).

TABLEAU IV

Frac-tions	Éluant	Volume	Poids brut	Poids crist.	Point de fusion
1- 9	Benzène	1 000 cm ³ × 9	13,702 g	8,935 g	117° à 128°
10-20	Éther	1 000 " × 11	12,215 "	1,003 "	280°
21	Méthanol	2 000 "	5,762 "		

Les fractions cristallisées 3 à 9 sont rassemblées, dissoutes dans le minimum de méthanol ; on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide et distille à sec sous vide. Le chlorhydrate obtenu est dissous dans 200 cm³ d'eau puis, après alcalinisation par de l'ammoniaque, on extrait avec trois fois 50 cm³ d'éther. La solution éthérrée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre et distillée à sec.

Le résidu est redissous dans 15 cm³ d'acétone et on ajoute 60 cm³ de méthanol. Par ébullition au bain-marie, on chasse l'acétone et concentre légèrement le méthanol où la voacangine cristallise en magnifiques aiguilles. Une nouvelle cristallisation dans les mêmes conditions donne de la voacangine pure fondant à 137°-138°.

A partir des 37 g de bases I_n, nous avons obtenu 8 g de voacangine pure. Les fractions 10 à 20 sont réunies et dissoutes dans 10 cm³ de chlorure de méthylène : on ajoute 25 cm³ de méthanol. Par ébullition au bain-marie, on chasse le chlorure de méthylène et il apparaît alors dans le méthanol de très fines aiguilles de vobtusine qu'on essore.

On a obtenu dans cette chromatographie 1,003 g de vobtusine.

La fraction éluee au méthanol, brûnâtre, a été desséchée, mais n'a pas été étudiée plus avant.

Traitemen t des bases fortes II_A. — 33 g de bases II_A sont dissoutes dans du benzène et chromatographiées sur alumine (tableau V).

TABLEAU V

Frac-tions	Solvant	Volume	Poids brut	Poids crist.	Point de fusion
I- 7	Benzène	1 000 cm ³ × 7	4,329 g	1,592 g	217°-221°
8-16	Éther	1 000 " × 9	17,435 "	5,424 "	239° à 279°
I7	Méthanol	2 000 "	4,588 "		

Les fractions brutes sont reprises par le méthanol et les produits cristallisés sont essorés : on prend leurs points de fusion.

Les substances cristallisées des fractions 1 à 6 peuvent être traitées par la suite lors des opérations de purification telles que nous les avons décrites précédemment pour l'obtention de la voacamine.

Les fractions 7 à 10, de points de fusion supérieurs à 240° sont groupées. On réunit les fractions analogues obtenues dans des chromatographies identiques des bases II_A et les soumet à nouveau à une chromatographie sur alumine. Le tableau VI, donne un exemple d'une chromatographie effectuée sur 24 g de telles fractions.

TABLEAU VI

Frac-tions	Solvant	Volume	Poids brut	Poids crist.	Point de fusion
I-10	Benzène	1 000 cm ³ × 10	10,430 g	8,051 g	224° à 285°
II-16	Éther	1 000 " × 6	13,308 "	10,448 "	245° à 276°
I7	Méthanol	2 000 "	2,130 "		

Purification de la voacorine. — Les fractions cristallisées 3 à 10 de cette chromatographie (fondant entre 240° et 280°), soit 6,70 g, sont réunies et dissoutes dans 250 cm³ d'acétone. La solution est filtrée et concentrée sous vide jusqu'à début de cristallisation. Après repos à la glacière, on essore 5,156 g de voacorine pure (F : 276°-281°).

Voacangine C₂₂H₂₈O₃N₂. Données analytiques et physiques. — Cristallise dans le méthanol en belles aiguilles blanches.

Anal. : C₂₂H₂₈O₃N₂ : Calc. p. 100 : C, 71,71 ; H, 7,66 ; N, 7,60. — Tr. : C, 71,79 ; H, 7,67 ; N, 7,63.

Groupements fonctionnels : 2OCH₃ ; Calc. p. 100 : 16,84 ; tr. : 16,42 ; 1 « H » ; Calc. p. 100 : 0,27 ; tr. : 0,35. Pas de groupement méthyl-imine.

Poids moléculaire : Calc. : 366 ; tr. : 363.

Constantes physiques : F. : 137°-138° (α)_D — 42° (Chloroforme, c = 1) ; pK = 5,77.

Spectre U.-V. : max. λ m μ 225 (log ε = 4,43) ; 287 (log ε = 3,97). Correspond à celui d'un méthoxy-5 indole (type ibogaïne).

Spectre I.-R. : 1 bande ester à 5,87 μ et dans la région de 12 à 12,4 μ, les bandes du benzène trisubstitué 1, 2, 4.

Saponification de la voacangine. — 500 mg de voacangine sont dissous dans 30 cm³ de solution 2 N de potasse dans le méthanol. Après 6 heures d'ébullition à reflux, on distille à sec sous vide au bain-marie. Le résidu est repris par 30 cm³ d'eau : la solution trouble obtenue est extraite à l'éther pour éliminer la base n'ayant pas réagi. La solution aqueuse alcaline est acidifiée par addition ménagée d'acide chlorhydrique. Il apparaît un précipité qui se redissout dans un léger excès d'acide. On évapore à sec sous vide et le résidu est repris en quatre fois avec 100 cm³ du mélange de chloroforme-méthanol (4/1). On filtre pour éliminer le chlorhydrate de potassium formé lors de la neutralisation et distille le filtrat à sec sous vide.

Le résidu a un aspect cristallin et pèse 430 mg. On le dissout dans 20 cm³ de méthanol en chauffant légèrement et ajoute 20 cm³ d'éther. Par repos, il apparaît un produit cristallisé qu'on recueille par filtration. Poids : 260 mg. Ce chlorhydrate, après recristallisation dans les mêmes conditions fond à 295°. Il est soluble dans l'eau et précipite par les bases.

Passage du chlorhydrate à la base. — 140 mg de chlorhydrate sont dissous dans l'eau, alcalinisés par du carbonate disodique et on extrait à l'éther (3 fois 40 cm³). Par distillation de l'éther préalablement lavé, séché et filtré, on obtient 125 mg de produit qu'on recristallise dans le méthanol. Ceci donne 120 mg d'une substance cristallisée fondant à 149°-150°.

Après sublimation sous 0,01 mm, analyse, pour C₂₀H₂₆ON₂ :

Anal. : Calc. p. 100 : C, 77,38 ; H, 8,44 ; N, 9,03. — Tr. : C, 77,70 ; H, 8,45 ; N, 9,32.

Le point de fusion est inchangé quand on mélange ce produit avec de l'ibogaïne. Spectre U.-V. identique à celui de l'ibogaïne :

max. $\lambda \text{ m}\mu$ 227 ($\log \epsilon = 4,41$) ; 293 ($\log \epsilon = 3,96$).

Le spectre I.-R., lui aussi, est identique à celui de l'ibogaïne.

Réduction de la voacangine par l'hydrure d'aluminium-lithium : voacangol. — 1 g de voacangine est dissous, dans un ballon rodé, dans un mélange de 25 cm³ de tétrahydrofurane et de 40 cm³ d'éther anhydre ; on y ajoute 1 g d'hydrure d'aluminium-lithium. La réaction commence immédiatement ; le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant et le mélange est maintenu à l'ébullition à reflux pendant 2 heures au bain-marie. Au bout de ce temps l'excès d'hydrure est détruit par addition ménagée d'éther humide, puis d'eau distillée. On dilue avec 50 cm³ d'eau distillée et acidifie franchement avec de l'acide chlorhydrique concentré qui redissout le précipité gélatineux d'alumine. On chasse l'éther et le tétrahydrofurane par ébullition sous vide au bain-marie. 40 g de sel de Seignette sont dissous dans la solution aqueuse, pour complexer l'aluminium, puis on alcalinise franchement à la soude et extrait par 100 + 50 + 50 cm³ d'éther.

La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur SO₄Na₂ sec et distillée à sec, laissant un résidu brut pesant 910 mg.

Par addition de méthanol et repos à la glacière on obtient 720 mg de voacangol cristallisé. Après deux recristallisations dans le méthanol, le voacangol est sublimé pour analyse, en ayant soin de ne pas dépasser 190° sous 0,01 mm.

Cristaux blancs en aiguilles, F : 203° (α)_n = + 38°.

Anal. : C₂₁H₂₈O₂N₂ : Calc. p. 100 : C, 74,08 ; H, 8,29 ; N, 8,22. — Tr. : C, 74,36 ; H, 8,33 ; N, 8,11.

Pyrolyse du voacangol. Passage à l'ibogaïne. — 200 mg de voacangol sont placés dans un tube à sublimation, sous vide de 0,01 mm et portés dans un four chauffé à 230° : le produit fond et bout en même temps qu'une huile jaune clair distille. Cette huile est dissoute dans quelques centimètres cubes de méthanol ; on concentre et par repos à la glacière, on obtient des cristaux prismatiques blancs, F : 145°-146° corr.

Après deux recristallisations et séchage sous vide à 90°, analyse :

Anal. : C₂₀H₂₆ON₂ : Calc. p. 100 : C, 77,38 ; H, 8,44 ; N, 9,03. — Tr. : C, 77,5 ; H, 8,2 ; N, 9,2.

Spectres U.-V. et I.-R. identiques à ceux de l'ibogaïne.

Caractérisation du formol dégagé dans cette pyrolyse. — Quelques cristaux de voacangol sont placés dans un tube de verre pyrex, dont le bouchon est traversé par une baguette de verre terminée par une petite boule à son extrémité inférieure : cette boule est trempée au préalable dans un réactif obtenu en mélangeant quelques centigrammes d'acide chromotropique et 2 cm³ de SO₄H₂ concentré. On chauffe le tube sur un bain métallique ; quelques instants après la fusion du voacangol, on constate que la goutte de réactif à l'acide chromotropique devient violette ; on peut la diluer dans 2 cm³ d'eau et la coloration reste stable. Cette réaction est spécifique de l'aldéhyde formique.

Passage du voacangol à la méthyl-10 ibogaïne. — *Tosylate de voacangol.* — 736 mg de voacangol sont placés dans un petit ballon et dissous dans 8 cm³ de pyridine anhydre ; on ajoute 1 g de *p*-toluène-sulfochlorure, bouche le ballon et laisse 20 heures à la température du laboratoire. On dilue ensuite avec 60 cm³ d'eau distillée et extrait par trois fois 30 cm³ d'éther. L'éther est lavé à l'eau, séché sur sulfate de sodium anhydre et distillé à sec ; on ajoute au résidu 10 cm³ d'éthanol absolu et 10 cm³ de chloroforme, puis distille à nouveau à sec pour chasser la pyridine.

On obtient un résidu brut pesant 1,131 g.

Nous n'avons pu obtenir ce tosylate cristallisé, mais par contre nous avons préparé un chlorhydrate et un picrate cristallisés.

Réduction du tosylate de voacangol par LiAlH₄. — 1 g de tosylate de voacangol brut est réduit par LiAlH₄, selon la technique habituelle (voir : réduction de la voacangine).

Le produit de réduction (550 mg), repris par 3 cm³ de méthanol, laisse déposer à la glacière de fins cristaux brunâtres. Une recristallisation dans le méthanol fournit 100 mg de cristaux prismatiques blancs de méthyl-10 ibogaïne. Les eaux mères, par concentration, donnent une faible quantité d'un second jet de cristaux.

Sublimation sous 0,01 mm et nouvelle recristallisation pour analyse.

Anal. pour C₂₁H₂₈ON₂ : Calc. p. 100 : C, 77,73 ; H, 6,70 ; N, 8,63. — Tr. : C, 77,6 ; H, 8,7 ; N, 8,7.

Dosage de C — CH₃ (méthode de Kuhn-Roth) : supérieur à 1C — CH₃. Théorie pour 1C — CH₃ : 4,62 p. 100 ; pour 2C — CH₃ : 9,24 p. 100 ; tr. : 5,87 p. 100.

Oxydation chromique de la voacangine par la méthode de Kuhn-Roth modifiée. Caractérisation de la chaîne éthyle. — Pour les détails techniques, voir référence n° II. On réalise successivement les opérations suivantes : oxydation chromique de la voacangine et entraînement à la vapeur des acides formés ; concentration des acides ;

chromatographie sur papier ; spectre I.-R. des sels de potassium des acides organiques volatils.

On caractérise ainsi, dans le produit d'oxydation, l'acide acétique et l'acide propionique.

Oxydation catalytique de la voacangine. — 300 mg d'oxyde de platine sont réduits, en atmosphère d'hydrogène, par agitation dans 5 cm³ d'acétate d'éthyle. L'hydrogène est chassé de l'appareil par passage d'un courant d'azote et celui-ci est chassé à son tour et remplacé par de l'oxygène. On dissout dans la suspension de catalyseur 1 g de voacangine et agite à nouveau en atmosphère d'oxygène. 74 cm³ sont absorbés en 1 heure (théorie = 61 cm³). La solution est filtrée pour éliminer le catalyseur et l'acétate d'éthyle est chassé par distillation sous vide à la température du laboratoire. Le produit de cette réaction (hydroperoxyde de voacangine) est conservé tel quel pour la réaction suivante.

Réduction catalytique de l'hydroperoxyde. — 300 mg d'oxyde de platine sont réduits, par agitation dans 5 cm³ d'éthanol en atmosphère d'hydrogène. A la suspension de platine réduit, on ajoute le produit de l'oxydation catalytique de la voacangine, précédemment obtenu, dissous dans 10 cm³ d'éthanol et on agite alors en atmosphère d'hydrogène. 45 cm³ d'hydrogène sont absorbés en 1 heure (théorie : 61 cm³).

La solution alcoolique est filtrée pour éliminer le catalyseur, concentrée légèrement sous vide, puis diluée avec 100 cm³ d'eau et extraite par l'éther (50 + 30 + 30 cm³). La solution éthérée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre, laisse, après distillation à sec, un résidu blanc pesant 820 mg. Ce résidu, dissous dans le benzène-acétate d'éthyle laisse déposer lentement des cristaux prismatiques blancs.

Après recristallisations successives dans les mêmes conditions, le produit est soumis à l'analyse : F : 249° ; (α)_D — 45 (chloroforme c = 1).

Anal. pour C₂₂H₂₆O₄N₂ : Calc. p. 100 : C, 69,09 ; H, 6,85 ; O, 16,73 ; N, 7,33. — Tr. : C, 69,4 ; H, 6,8 ; O, 16,4 ; N, 7,5.

Spectre I.-R. : bande intense à 6,1 μ .

Essai de transposition en milieu alcalin. — Cette substance, en solution éthérée ne se colore pas en jaune par agitation avec une solution de CO₃Na₂ à 20 p. 100, ni par chauffage au bain-marie avec une solution méthanolique de potasse. Un essai de transposition sur colonne d'alumine, en solution éthérée, a également été négatif.

Voacamine C₄₅H₅₆O₆N₄. Données analytiques et physiques. — Aiguilles ou prismes blancs, solubles dans le chloroforme et dans l'acétone, peu solubles dans l'éthanol et dans le méthanol.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 72,16; H, 7,54; N, 7,48; O, 12,82. — Tr. : C, 72,30; H, 7,60; N, 7,83; O, 12,2.

Groupements fonctionnels :

3OCH_3 : Calc. p. 100 : 12,42; tr. : 12,6.

1NCH_3 : Calc. p. 100 : 2,00; tr. : 2,57.

4°H° : Calc. p. 100 : 0,52; tr. : 0,57 (à chaud).

Poids moléculaire : par potentiométrie, tr. : 734; calc. : 748,9.
deux atomes d'azote basiques : pK 5,45 et 7,14.

Constantes physiques : F : 223° (corr. en capillaire scellé sous vide). Plutôt qu'une fusion simple, il s'agit en réalité d'une décomposition avec dégagement de triméthylamine ($\alpha_D = -2^0$ (chloroforme, $c = 1$).

Spectre U.-V. : sommation de deux chromophores indoliques, dont l'un est du type ibogaine (méthoxy-5 indole).

max. : $\lambda \text{ m}\mu$ 225 ($\log \epsilon = 4,59$) ; 295 ($\log \epsilon = 4,16$).

Spectre I.-R. : en suspension dans le nujol on trouve deux fortes bandes C=O entre 5,8 et 5,9 μ correspondant vraisemblablement à deux bandes ester méthyliques : ces deux bandes se fondent en une seule quand le produit est en solution dans le tétrachlorure de carbone.

La voacamine est homogène à la chromatographie sur papier et à l'électrophorèse sur papier.

Saponification de la voacamine : sel dipotassique de l'acide voacamique. — Dans un ballon rodé, on place 1 g de voacamine et une solution filtrée de 10 g de potasse en pastilles dans 75 cm³ de méthanol. On porte à l'ébullition à reflux au bain-marie, sous atmosphère d'azote. Au début, l'alcaloïde est insoluble et le mélange reste trouble ; le milieu devient limpide au bout de 6 heures d'ébullition environ. On laisse encore bouillir 4 heures, soit 10 heures en tout.

Par repos à la glacière, apparaissent de fins cristaux blancs, qu'on essore à fond sur verre fritté, sans laver et sèche à l'exsiccateur.

Nous avons recueilli ainsi 1,110 g de sel de potassium.

Pour purification pour analyse, le sel de potassium est dissous dans le minimum de méthanol et précipité par addition d'un excès d'éther, puis essoré après repos à la glacière. Cette purification est renouvelée une fois.

Anal. pour C₄₃H₅₀O₆N₄K₂ : Calc. p. 100 : K, 9,79; 1OCH₃, 3,88. — Tr. : K, 10,9; OCH₃, 4,1.

Méthylation du sel dipotassique de l'acide voacamique. — 400 mg de sel dipotassique de l'acide voacamique sont dissous dans 40 cm³ de méthanol. Cette solution est saturée d'acide chlorhydrique, par barbotage de ClH gazeux sec, en refroidissant le ballon renfermant la solution.

On porte alors à l'ébullition à reflux au bain-marie pendant 2 heures.

Le méthanol est ensuite évaporé sous vide au bain-marie ; le produit

sec obtenu est dissous dans l'eau et après alcalinisation par l'ammoniaque, on extrait la solution aqueuse par de l'éther ($50 + 30 + 30 \text{ cm}^3$). La solution éthérée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre, est distillée à sec, laissant un résidu pesant 228 mg. Par addition de méthanol, et chauffage au bain-marie, apparaissent des cristaux blanc jaunâtre, qui sont essorés et séchés (128 mg). Ce produit, après dissolution dans 30 cm^3 de benzène, est passé sur une petite colonne de 1,50 g d'alumine. L'alumine est lavée par 100 cm^3 de benzène. Cette solution benzénique, distillée à sec sous vide, laisse un résidu parfaitement blanc qui pèse 120 mg.

On cristallise ce produit par dissolution dans 3 cm^3 de chlorure de méthylène, addition de 10 cm^3 de méthanol et concentration au bain-marie : de fins cristaux blancs apparaissent, qu'on essore après repos à la glacière. F (capillaire scellé sous vide) : 215^0 - 220^0 . Spectre I.-R. : bandes à $5,6 ; 6,1 ; 6,3 \mu$.

Chlorhydrate de l'acide voacamique décarboxylé (acide voacamine-monocarboxylique). — On dissout 1,047 g de sel dipotassique de l'acide voacamique dans l'eau, en tiédissant légèrement ; cette solution est acidifiée à $pH 2-3$ par addition d'acide chlorhydrique (Il apparaît au début un précipité blanc qui se redissout par agitation). La solution acide est maintenue 45 minutes au bain-marie bouillant, puis distillée à sec sous vide.

Le résidu est repris par 30 cm^3 d'un mélange de chloroforme-méthanol (4/1) ; on filtre pour séparer un insoluble constitué par du ClK, puis distille à sec les solvants. Le produit obtenu est redissous dans le méthanol ; par concentration et repos à la glacière, le chlorhydrate d'acide voacamine-monocarboxylique se sépare sous la forme d'une poudre cristalline jaunâtre qu'on essore et lave au méthanol froid (poids : 464 mg). Recristallisation pour analyse.

Anal. pour $C_{42}H_{50}O_3N_4 \cdot 2ClH$: Calc. p. 100 : C, 68,93 ; H, 7,16 ; N, 7,66 ; Cl, 9,69. — Tr. : C, 68,8 ; H, 7,3 ; N, 7,6 ; Cl, 9,7.

$^{14}OCH_3$, calc. p. 100 : 4,24 ; tr. : 3,91 ; $^{15}NCH_3$, calc. p. 100 : 2,05 ; tr. 2,48.

Spectre U.-V. : méthoxy-5 indole.

Spectre I.-R. : une bande C = O vers $5,9 \mu$ (n° 14).

Méthylation du chlorhydrate de l'acide voacamine-monocarboxylique. — 192 mg du chlorhydrate précédent sont dissous dans 20 cm^3 de méthanol et la solution est saturée d'acide chlorhydrique gazeux et sec. Après 2 heures d'ébullition à reflux au bain-marie, on chasse le méthanol sous vide ; le résidu est dissous dans l'eau, alcalinisé à l'ammoniaque et extrait par l'éther ($30 + 20 + 20 \text{ cm}^3$) dans une ampoule à décantation. La solution éthérée, lavée à l'eau et séchée, est distillée à sec, laissant

170 mg d'une substance amorphe blanche, qui cristallise par addition de quelques centimètre cubes de méthanol et chauffage au bain-marie. F (capillaire scellé sous vide) : 216°-220°.

Spectre I.-R. parfaitement superposable à celui du produit de méthylation du sel dipotassique de l'acide voacamique et à celui du produit de réduction de la voacamine par LiAlH_4 (n° 13) : présente une bande ester vers 5,8 μ .

Réduction de la voacamine par l'hydrure d'aluminium-lithium. — 200 mg de voacamine sont réduits par 200 mg de LiAlH_4 selon la technique habituelle (voir réduction de la voacangine).

Le produit de réduction, pesant 190 mg, est repris par 3 cm³ de méthanol ; on agite jusqu'à dissolution complète et laisse reposer à la glacière. De fins cristaux blancs se déposent, qu'on essore, lave avec du méthanol et pèse : 110 mg. Par concentration des eaux mères, on obtient un second jet de cristaux pesant 25 mg.

Après recristallisation pour analyse, le produit présente les constantes suivantes : F (capillaire scellé sous vide) : 215°-220° ; $(\alpha)_D$ — 39 (chloroforme, $c = 1$).

Anal. pour $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{N}_4$: Calc. p. 100 : C, 74,74 ; H, 7,97 ; N, 8,1 ; O, 9,26 ; 2OCH_3 , 8,9. — Tr. : C, 74,6 ; H, 7,8 ; N, 8,8 ; O, 9,2 ; 2OCH_3 , 9,1.

Spectre I.-R. (n° 13) : bande ester à 5,8 μ .

Fusion potassique de la voacamine. — On effectue cette opération dans un petit ballon de nickel de 30 cm³, relié à un tube de verre de 30 cm de long portant à 5 cm du ballon une boule à condensation. Le joint entre le ballon et le tube de verre est rendu étanche au moyen d'une feuille de carton d'amiante. L'extrémité du tube est reliée par une boule de Guillaumin à une fiole de garde renfermant de l'acide chlorhydrique 2 N, destinée à absorber les vapeurs dégagées dans l'opération et l'on s'aide d'une légère aspiration.

On fait tout d'abord fondre dans le ballon un mélange de 3 g de potasse et de 3 g de soude en pastilles. Après refroidissement, on ajoute dans le ballon 1 g de voacamine et 4 g de potasse. Le ballon est plongé dans un bain métallique à 250° et l'on agite constamment en faisant rouler le tube entre les doigts de façon à faciliter le contact entre la voacamine et la potasse. On élève progressivement la température du bain métallique ; vers 290° apparaissent des vapeurs blanchâtres qui barbotent dans la fiole de garde et y sont retenues en majeure partie. Entre 310° et 330° des gouttelettes verdâtres se condensent sur les parois du tube. On maintient cette température pendant 10 minutes et on laisse ensuite la température s'élever à 350° et la maintient encore

pendant 10 minutes. On conduit ainsi deux opérations successives sur chaque fois 1 g de voacamine. On effectue ensuite le fractionnement des produits de la réaction,

A) FRACTIONS VOLATILES

Les gouttelettes huileuses condensées dans le tube de verre sont dissoutes dans 30 cm³ d'éther ; cette solution éthérée est agitée avec la solution chlorhydrique du barboteur, ce qui sépare la partie volatile basique.

Partie basique. — a) La solution chlorhydrique est alcalinisée à la soude et extraite par trois fois 20 cm³ d'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée et concentrée, puis on lui ajoute 50 cm³ d'éther saturé d'acide picrique. Par agitation, il apparaît un précipité jaune vif de picrate. Après repos et essorage, on recueille 98 mg de picrate brut, F : 181°, qu'on sublime à 110° sous 0,01 mm puis recristallise deux fois dans le méthanol ; le point de fusion est stable à 192°. Le point de fusion du mélange avec un échantillon synthétique de picrate de méthyl-3 éthyl-5 pyridine, F : 193° se situe également à 193°.

Anal. pour C₁₄H₁₄O₃N : Calc. p. 100 : C, 48,00 ; H, 4,03 ; N, 16,00. — Tr. : C, 48,1 ; H, 4,2 ; N, 16,3.

b) La solution aqueuse alcaline est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau dans un appareil de Delattre. La solution obtenue est fortement alcaline et possède une forte odeur aminée. On complète cette solution à 100 cm³ avec de l'eau et titre l'alcalinité sur 5 cm³. Aux 95 cm³ restants, on ajoute 250 mg d'acide picrique, soit une quantité légèrement inférieure à la quantité théoriquement nécessaire pour neutraliser la solution. La solution de picrate ainsi obtenue est évaporée à sec sous vide au bain-marie. Après reprise par l'éthanol, puis concentration et repos à la glacière, on recueille 220 mg de cristaux de picrate. Après trois recristallisations, le point de fusion se stabilise à 223°.

Le point de fusion du mélange avec du picrate de triméthylamine synthétique (F : 224°) se situe également à 223°.

Lors de la première recristallisation de ce picrate, une petite partie s'est révélée très peu soluble dans l'éthanol. Par recristallisation de cette fraction, nous avons pu obtenir quelques cristaux prismatiques fondant à 285°-287°, mais ce picrate n'a pas été identifié.

Partie neutre. — La solution éthérée des fractions volatiles, après agitation avec l'acide chlorhydrique, est lavée à l'eau, séchée et distillée à sec. On obtient ainsi 25 mg d'une huile brune, à odeur indolique, restant encore huileuse après sublimation, qui n'a pas été étudiée plus avant.

B) FRACTIONS FIXES

La partie restée dans le ballon de nickel est dissoute par 100 cm³ d'eau, par fractions de 10 cm³, en portant à l'ébullition les dernières fractions. Les solutions provenant des fusions potassiques de 2 g de voacamine sont réunies et on y dissout 24 g de chlorure d'ammonium. La solution ainsi rendue ammoniacale est extraite par de l'éther (100 + 3 fois 50 cm³). La phase éthérée est lavée à l'eau, puis fractionnée par extraction par les acides en bases fortes et bases faibles.

a) *Bases fortes.* — Extraction de la phase éthérée avec trois fois 15 cm³ d'acide acétique à 5 p. 100 : la solution acétique est alcalinisée au carbonate de sodium et, par agitation avec trois fois 30 cm³ d'éther, suivie de la distillation de ce solvant, on obtient 145 mg de base forte brute.

Après sublimation sous 0,01 mm nous avons recueilli 52 mg de base huileuse. On la dissout dans 1 cm³ de méthanol, amène à pH 3 par de l'acide chlorhydrique, puis ajoute de l'éther jusqu'à trouble persistant.

Par repos à la glacière, on obtient 10 mg de cristaux blanc sale de chlorhydrate, qu'on recristallise de la même manière, F : 295°.

Spectre U.-V. : montre la présence du chromophore hydroxy-5-indole.

Spectre I.-R. : superposable à celui du chlorhydrate d'allo-ibogaïne.

b) *Bases faibles.* — Après l'extraction acétique, la solution éthérée est traitée par de l'acide sulfurique à 5 p. 100. Il apparaît un précipité grisâtre qui adhère aux parois de l'ampoule à décantation. Ce précipité est ensuite agité à nouveau dans l'ampoule, avec une solution ammoniacale et de l'éther. On repasse ainsi à la base, en solution éthérée (fortement fluorescente). Après lavage à l'eau, séchage et distillation de l'éther il reste un résidu pesant 160 mg. Nous avons préparé avec cette fraction basique un picrate brun chocolat qui n'a pas été étudié davantage.

c) *Fraction neutre.* — La solution éthérée, après extraction des bases par les acides, est lavée quatre fois avec une solution de carbonate de sodium à 20 p. 100, puis deux fois à l'eau, séchée sur carbonate de sodium anhydre et distillée à sec. On obtient un résidu brunâtre, huileux, d'odeur indolique, pesant 125 mg.

d) *Fraction acide.* — La solution aqueuse provenant du ballon de nickel, après l'extraction à l'éther, est concentrée sous vide, puis acidifiée à l'acide sulfurique et soumise à un entraînement à la vapeur d'eau.

On obtient une solution incolore, d'odeur butyreuse, qu'on neutralise à la soude jusqu'à pH 8 et on évapore à sec sous vide.

Le résidu obtenu, blanc et d'aspect cristallisé, pèse 165 mg.

La chromatographie sur papier de ces acides (après passage sur résine cationique) montre qu'il s'agit d'un mélange d'acides : acétique, propionique et butyrique ou isobutyrique.

Pyrolyse de la voacamine sous vide. — 1 g de voacamine est réparti également dans quatre tubes de verre fermés à une extrémité et ces tubes sont portés successivement dans un four électrique où on les chauffe, sous le vide de la pompe à mercure, en recueillant les gaz dégagés. La voacamine se boursoufle vers 190°. On chauffe jusqu'à 220°-225° (température de fusion avec décomposition) et poursuit l'opération jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé (environ 20 heures).

Pour 1 g de voacamine, la perte de poids a été de 127 mg ; on a recueilli 54,95 cm³ de gaz (0°-760 mm).

Les gaz dégagés lors de la réaction sont constitués par 25,15 cm³ (0°-760 mm) d'un gaz alcalin, à odeur aminée, soluble dans l'eau et de 29,8 cm³ (0°-760 mm) d'anhydride carbonique, absorbable par la potasse.

Les vapeurs d'amine sont dissoutes dans quelques centimètres cubes d'eau et on complète à 10 cm³ avec de l'eau. Le titrage montre que 1 cm³ de cette solution consomme 0,03 milliéquivalent d'acide sulfurique. Les 9 cm³ restants correspondent donc à 0,27 milliéquivalent d'acide ; pour préparer avec ces 9 cm³ un pierate on doit ajouter 0,27 milliéquivalent d'acide pierique, soit 61,85 mg.

A la solution aqueuse d'amine, on ajoute donc 60 mg d'acide pierique dissous dans 10 cm³ d'éthanol. On chauffe quelques instants au bain-marie et évapore à sec sous vide, ce qui donne un pierate jaune vif, parfaitement cristallisé. On le recristallise deux fois dans l'éthanol, le point de fusion se stabilise à 223°. Le mélange avec du pierate de triméthylamine synthétique (F : 224°) fond également à 223°.

Analyse après sublimation à 140° : C₉H₁₂O₇N₄ : Calc. p. 100 : C, 37,5 ; H, 4,2 ; N, 19,44. — Tr. : C, 37,8 ; H, 4,1 ; N, 19,0.

Déshydrogénéation séleniée de la voacamine. — 20 g de voacamine sont mêlés intimement au mortier avec 20 g de sélénium en poudre. Le mélange est chauffé, par fractions de 2 g, dans des tubes de pyrex, pendant 6 minutes à 300°-310°. Le milieu réactionnel brunit et fond. Après refroidissement, les tubes sont cassés et broyés avec leur contenu, en s'aidant de sable de Fontainebleau. La poudre grossière obtenue est extraite par l'éther, dans un appareil de Soxhlet, jusqu'à ce que le liquide d'épuisement soit incolore. On procède alors à un fractionnement de la solution éthérée :

- les bases fortes sont extraites par l'acide acétique à 5 p. 100 ;
- les bases faibles sont extraites par l'acide sulfurique à 3 p. 100 ;
- les fractions neutres restent en solution éthérée.

Ces trois fractions ont été étudiées séparément :

1^o Bases fortes. — La solution acétique est extraite par l'éther, après alcalinisation à l'ammoniaque. On lave à l'eau, sèche, puis distille à sec la solution éthérée, qui laisse un résidu pesant 2,538 g.

Ces bases fortes sont dissoutes dans du benzène et chromatographiées sur 75 g d'alumine désactivée.

Les fractions 1 à 12, élues par le benzène et l'éther (770 mg) ont une forte odeur de pyridine. Par reprise de ces fractions au méthanol, on obtient en tiédissant au bain-marie des cristaux blanches qui sont essorés. Il s'agit de voacamine non dégradée, comme le montrent le spectre I.-R. et le point de fusion (F : 221°-226°).

Les eaux mères de ces fractions, évaporées à sec, laissent un produit huileux, brun rouge, qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique dilué et soumet à un entraînement à la vapeur d'eau, après alcalinisation à la soude. Le distillat est extrait par l'éther et on ajoute à cette solution éthérée une solution saturée d'acide picrique dans l'éther. Un précipité jaune clair apparaît ; on l'essore et recueille ainsi 320 mg de picrate (F : 143°). Après trois recristallisations, le point de fusion se stabilise à 148°.

Anal. pour C₁₄H₁₄O₇N₄ (picrate de β-collidine) : Calc. p. 100 : C, 48,00 ; H, 4,03 ; N, 16,00. — Tr. : C, 48,1 ; H, 4,0 ; N, 16,3.

Spectre I.-R. superposable à celui de picrate de β-collidine de référence.

Les fractions 21 à 25, élues par l'éther-méthanol (19-1) sont sublimées à 180° (sous 0,01 mm). Le produit obtenu, en cristaux blanc jaunâtre, est lavé avec quelques gouttes de benzène, puis sublimé à nouveau et enfin recristallisé dans le benzène. On obtient ainsi 12 mg de produit pur. Le point de fusion, fixé à 197°-198° n'est pas abaissé par mélange avec un échantillon de nor-harmane de synthèse (F : 198°-199°).

Spectre U.-V. (fig. 7) : max. : 235 mμ (log ε 4,65), 290 mμ (4,28), 335 mμ (3,82) et 346 mμ (3,78).

Spectre I.-R. exactement superposable à celui de nor-harmane de synthèse (n° 18).

Analysé sous forme de picrate (préparé par précipitation au moyen d'une solution d'acide picrique dans l'éther, puis recristallisé dans l'éthanol).

Analyse du picrate (F : 260°) C₁₇H₁₄O₇N₅ : Calc. p. 100 : C, 51,38 ; H, 2,79 ; N, 17,62. — Tr. : C, 51,21 ; H, 2,69 ; N, 17,52.

2^o Bases faibles. — Quand on extrait par l'acide sulfurique la solution extractive éthérée des produits de déshydrogénération, il apparaît un précipité abondant : ce précipité est traité par l'ammoniaque et l'éther,

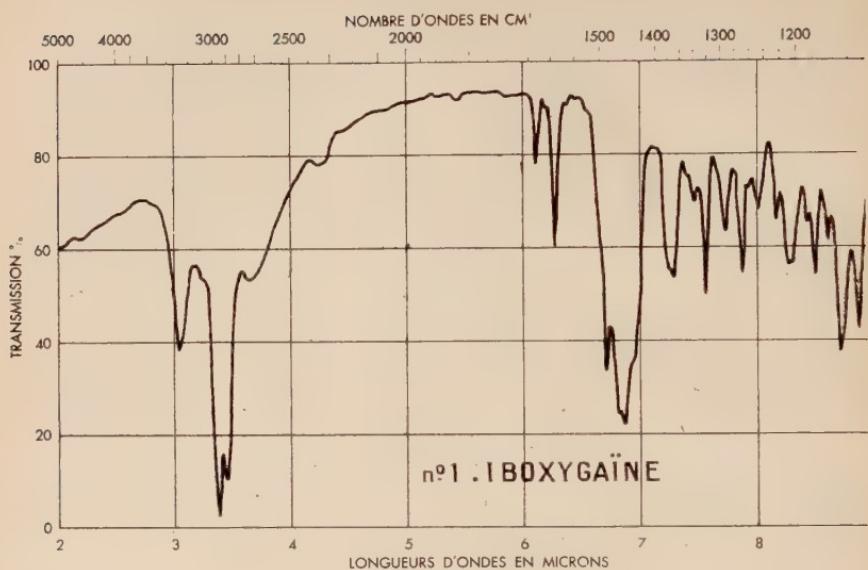


Fig. 1.

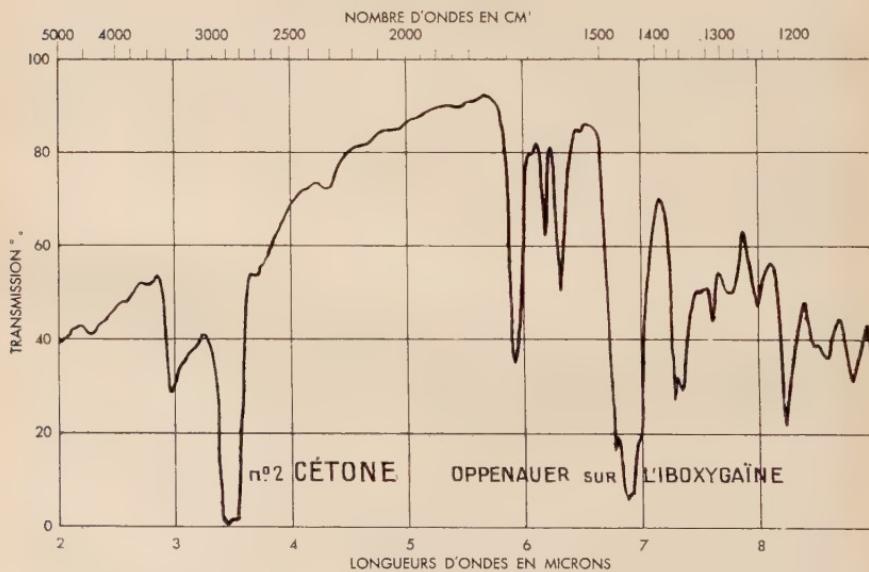


Fig. 2.

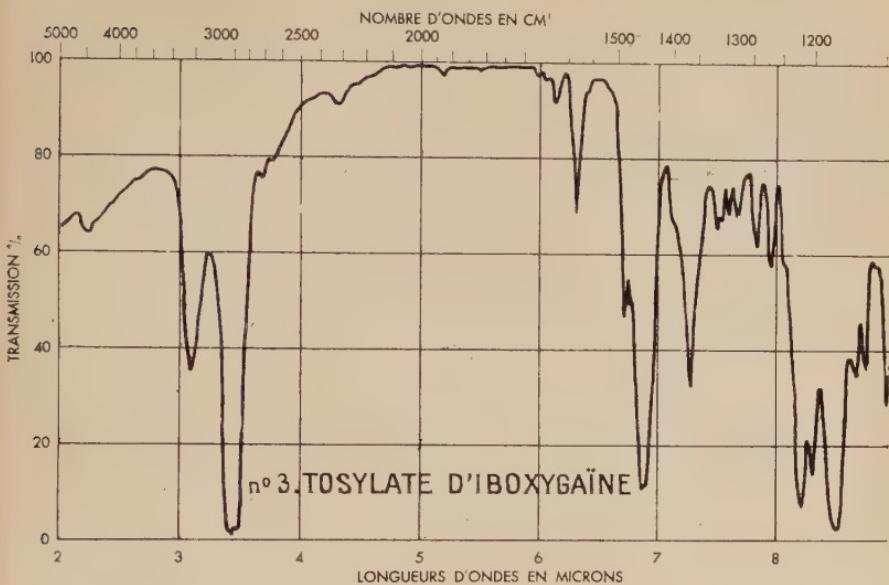


Fig. 3.

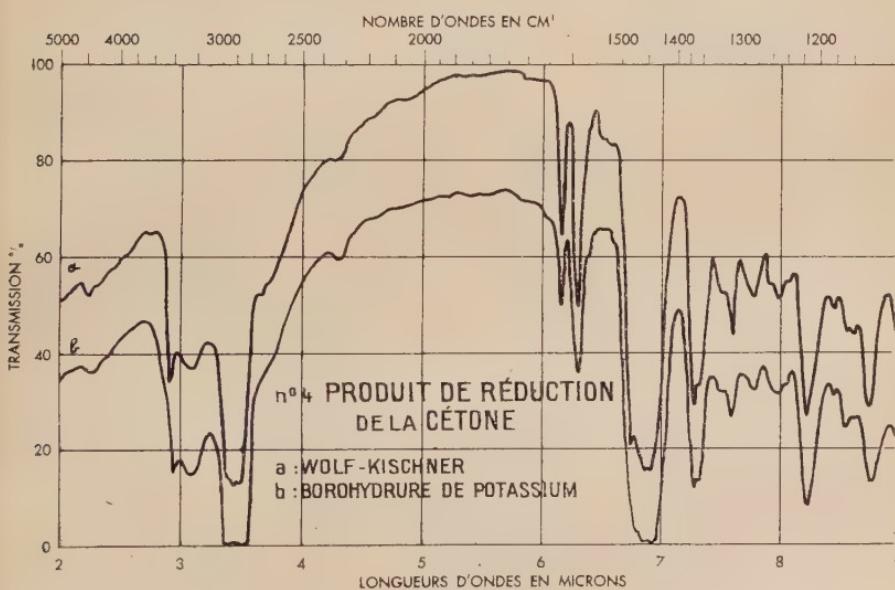


Fig. 4.

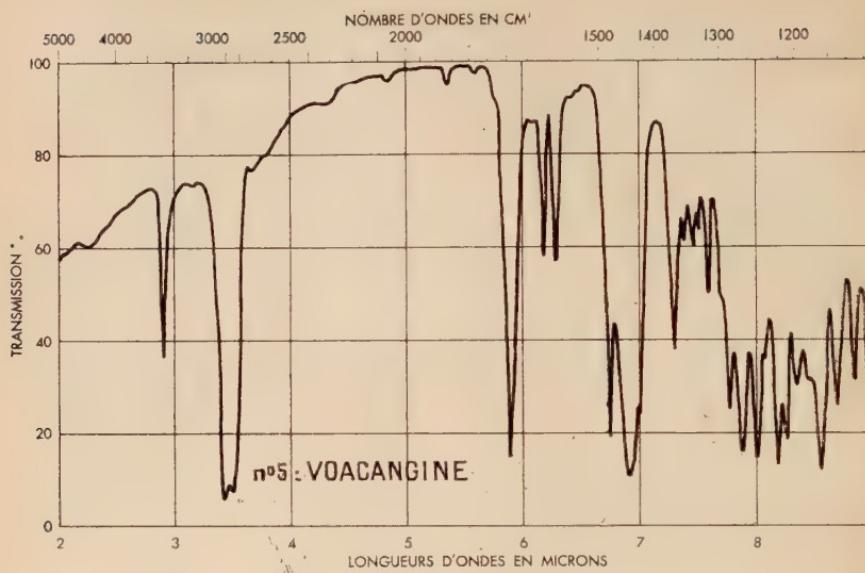


Fig. 5.

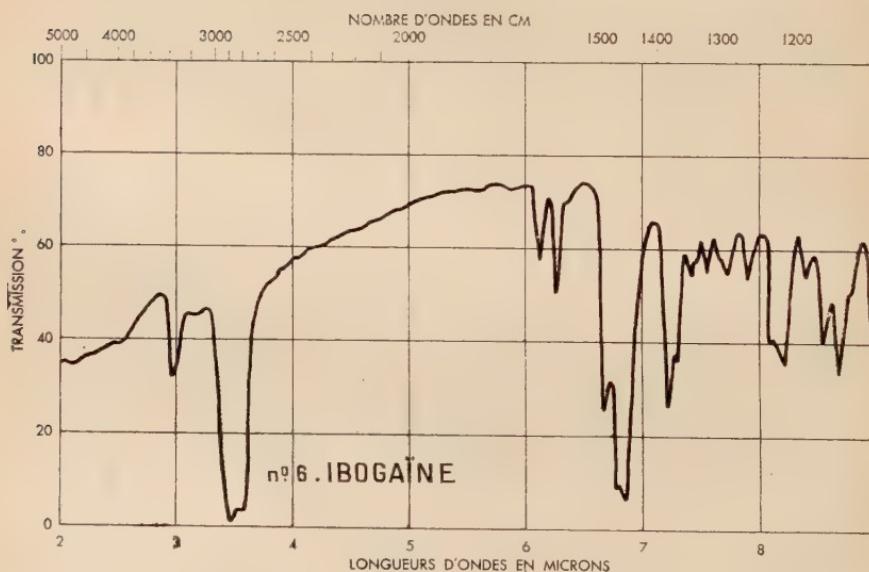


Fig. 6.

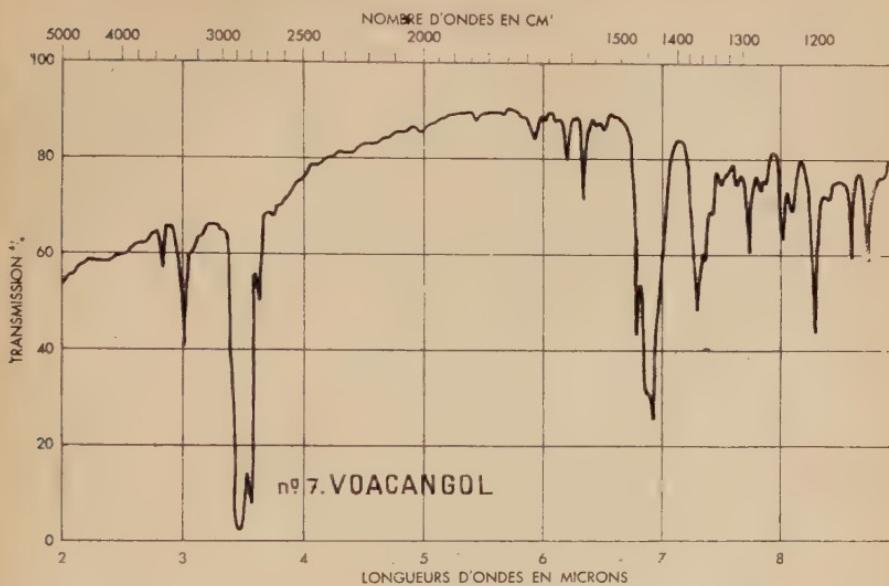


Fig. 7.

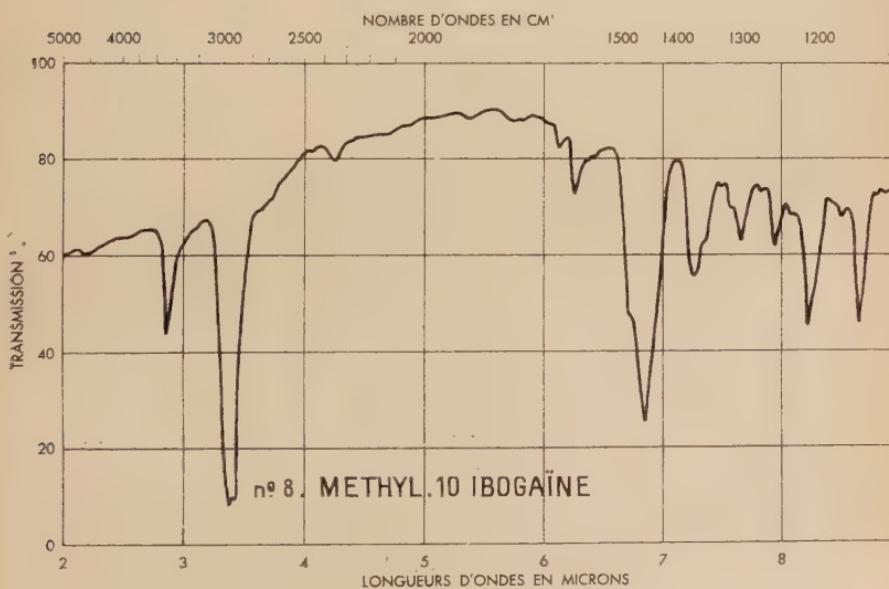


Fig. 8.

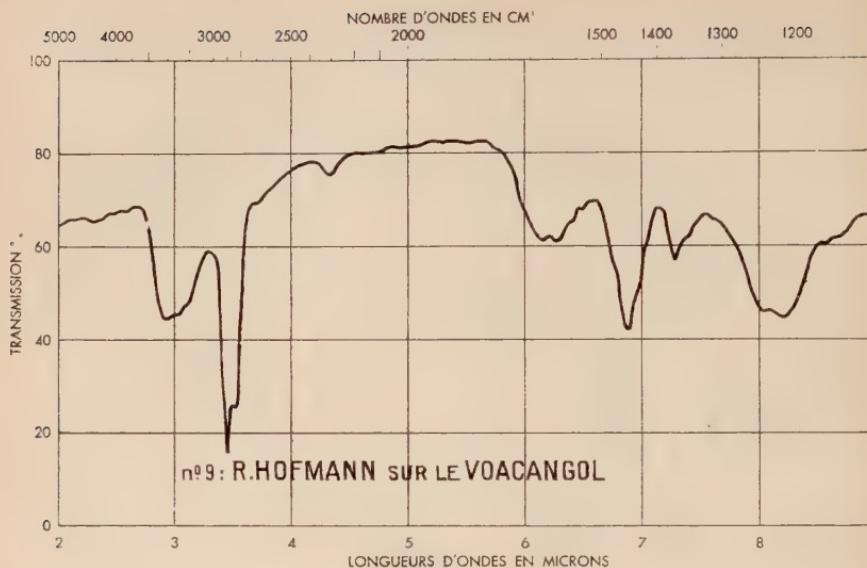


Fig. 9.

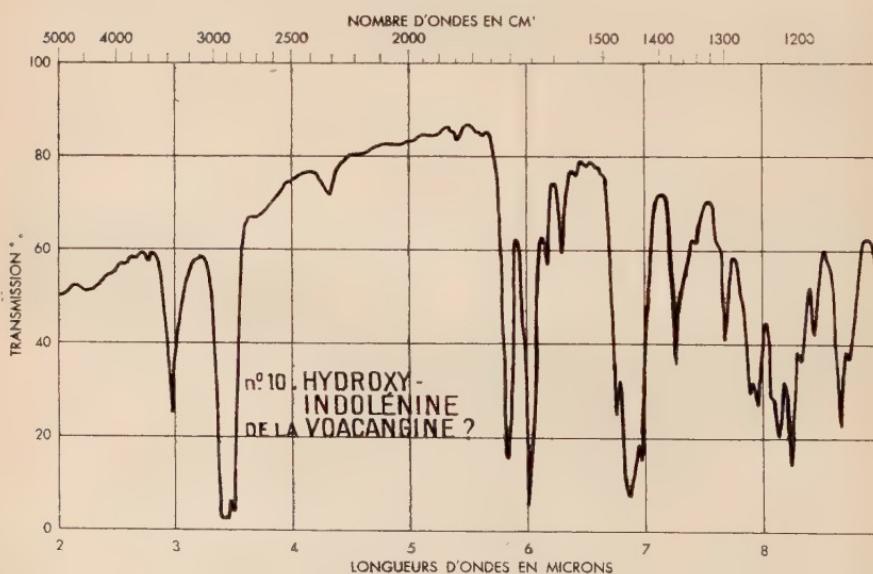


Fig. 10.

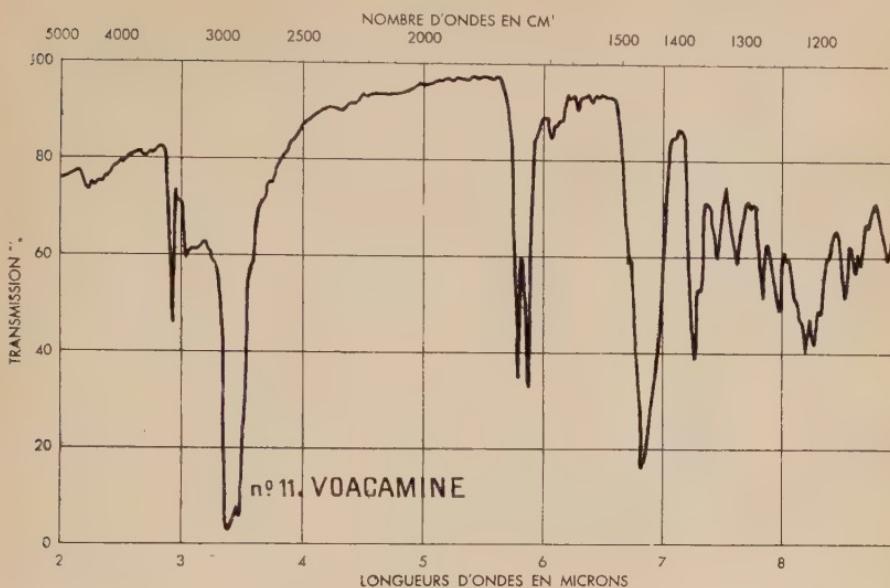


Fig. III.

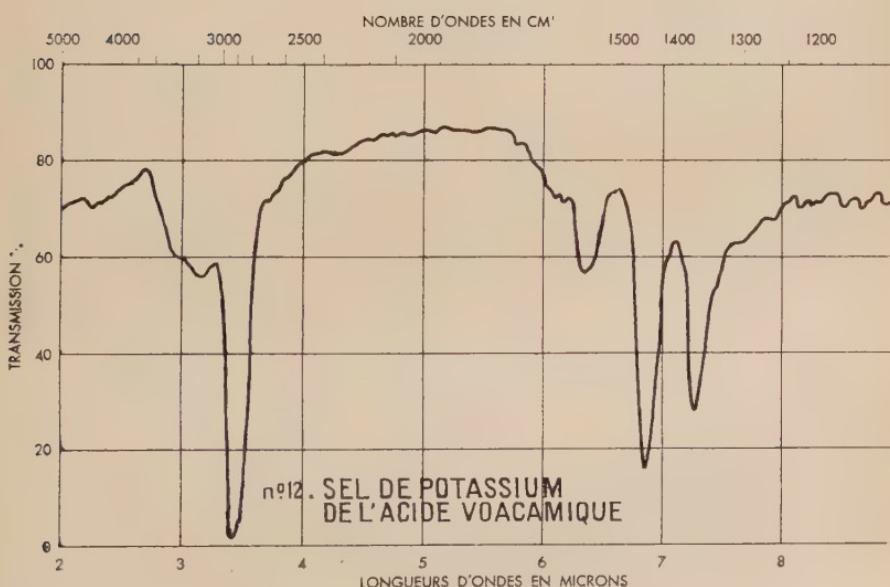


Fig. 12.

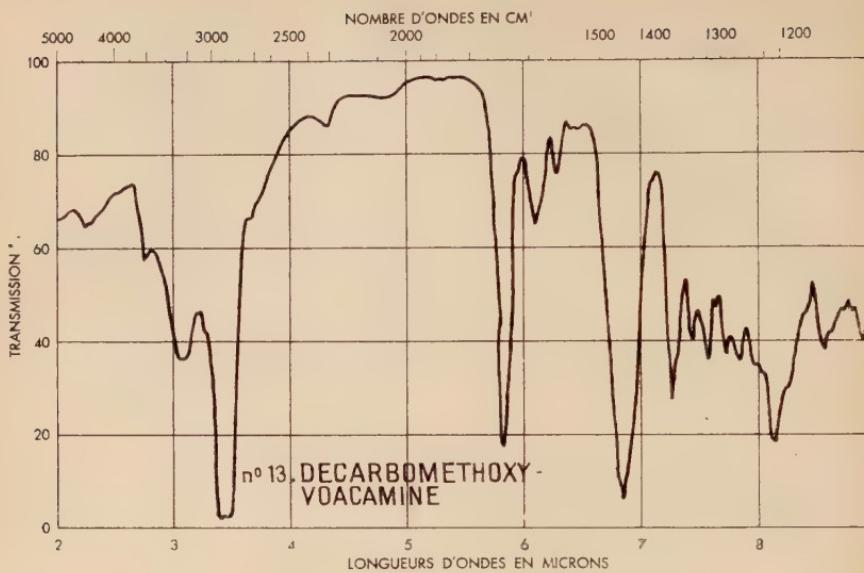


Fig. 13.

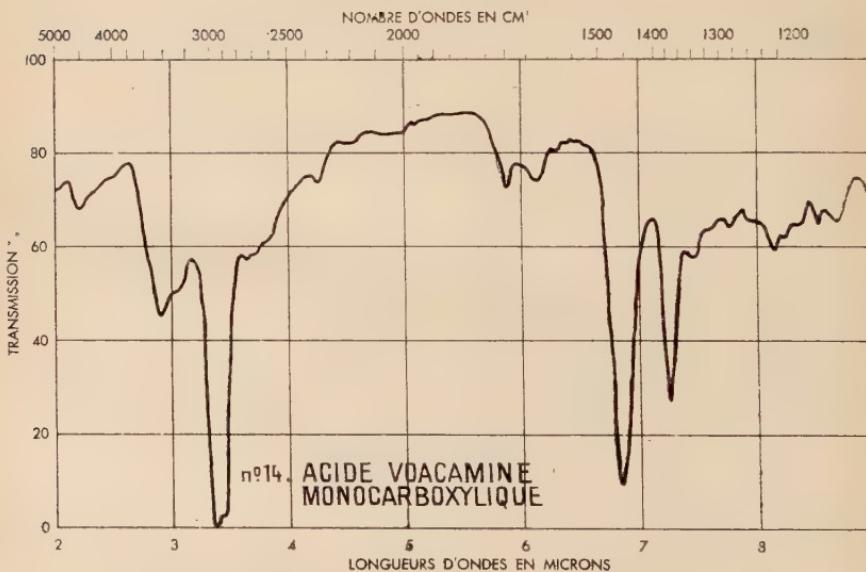


Fig. 14.

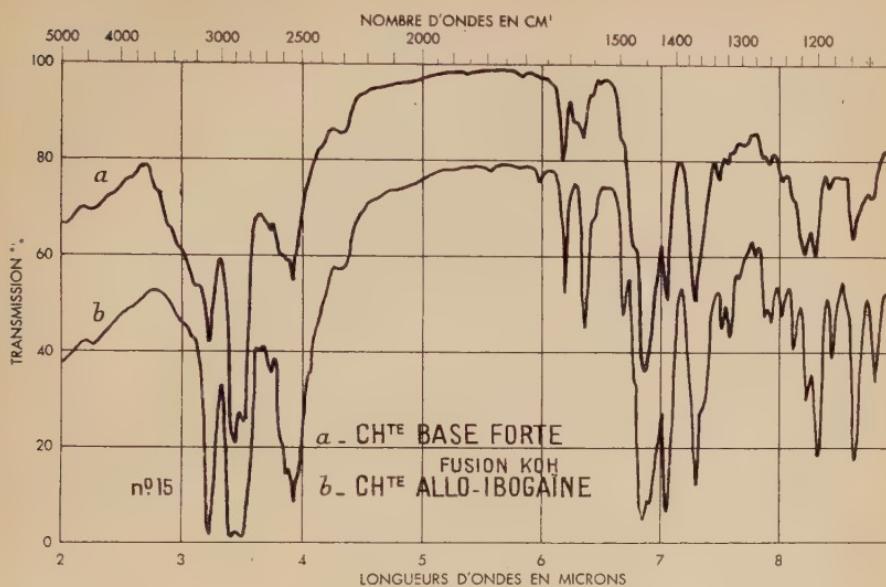


Fig. 15.

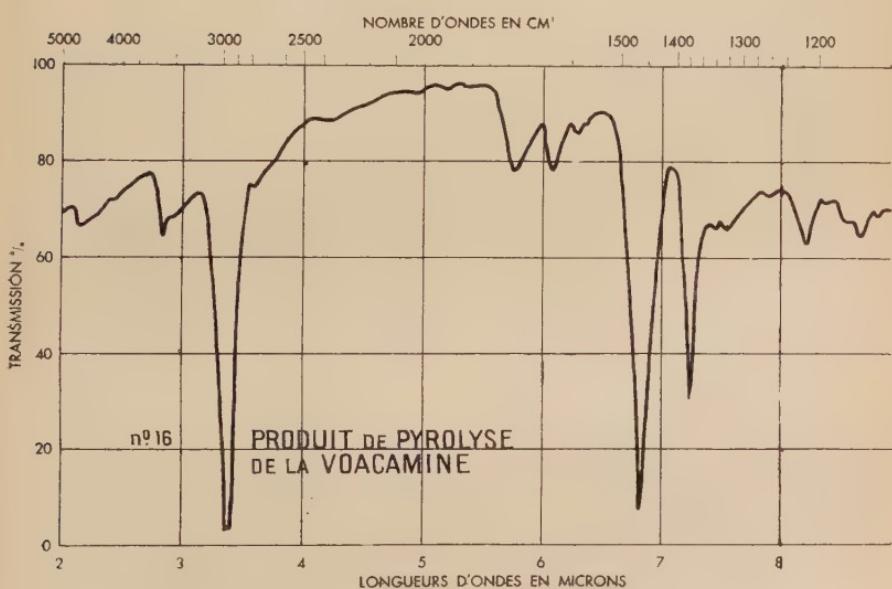


Fig. 16.

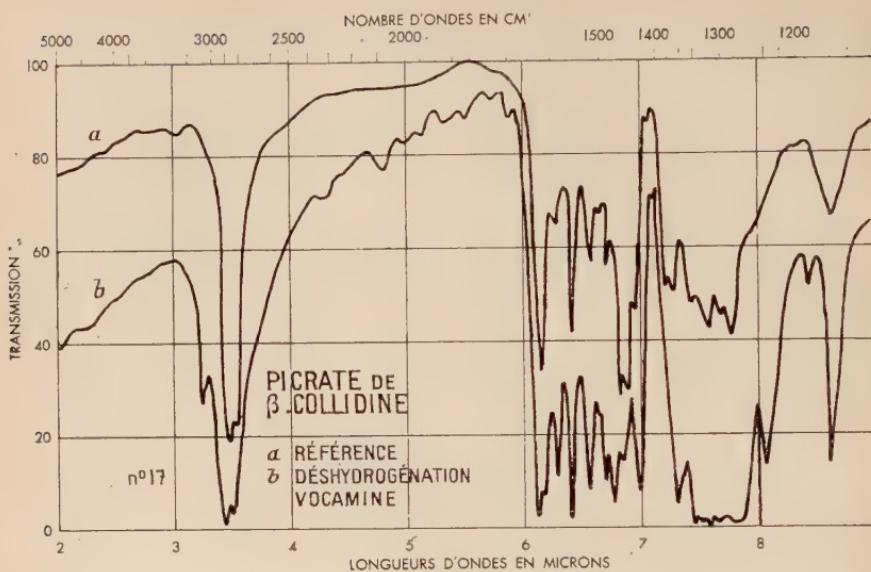


Fig. 17.

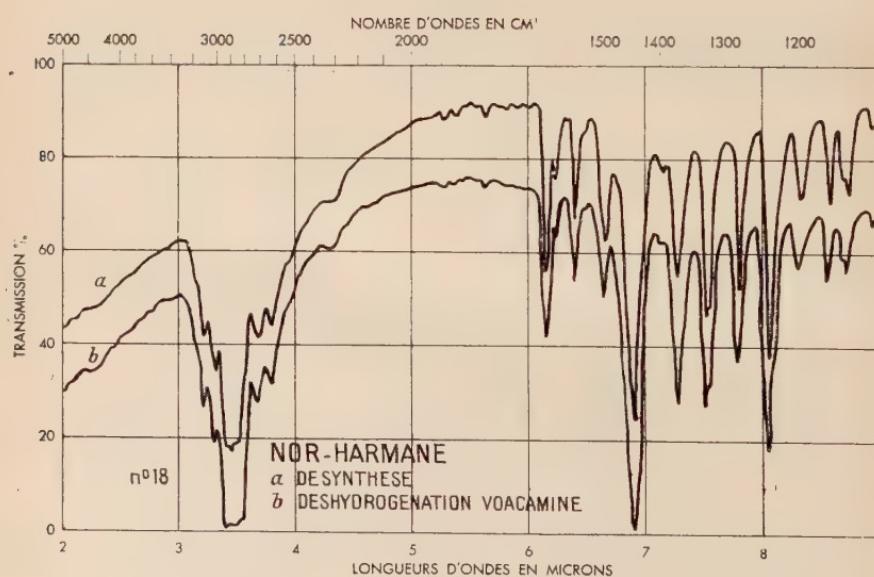


Fig. 18.

qui redissout les bases. Ces opérations sont renouvelées deux fois et les bases obtenues (0,800 g) sont dissoutes dans le benzène et chromatographiées sur alumine.

Les fractions éluées par le benzène semblent constituées par des dérivés sélénies organiques, qui se décomposent peu à peu.

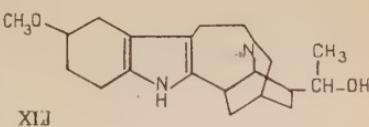
Dans les fractions éluées par l'éther et le méthanol, nous n'avons pu jusqu'à maintenant obtenir de produits cristallisés, ni préparer de dérivés de ceux-ci sous forme cristalline.

3^o *Fractions neutres.* — La solution extractive éthérée, après les épuisements par l'acide acétique et l'acide sulfurique, est lavée abondamment à l'eau, séchée et distillée à sec. Le résidu (2,110 g) est dissous dans le benzène et chromatographié sur alumine désactivée. Des fractions éluées par l'éther-méthanol (98-2), nous avons isolé par sublimation 9 mg d'un produit blanc, cristallisé, fondant à 284^o-285^o. Le spectre U.-V. : indique un chromophore méthoxy-5 indole, comme celui de l'ibogaïne.

CONCLUSIONS

Le but de ce travail était d'étudier les rapports de structure existant entre les alcaloïdes du *Tabernanthe iboga* et ceux du *Voacanga africana*; ces recherches nous ont ensuite amené à proposer une hypothèse biogénétique permettant d'envisager l'origine et la filiation de ces divers alcaloïdes.

A) Nous avons isolé de l'Iboga un nouvel alcaloïde, l'*iboxygaïne*, ne différant de l'ibogaïne que par la présence d'un oxygène supplémentaire. L'étude des spectres U.-V. et I.-R. et les diverses réactions effectuées pour l'étude de la chaîne latérale nous font proposer pour l'iboxygaïne la formule XLI, où l'on peut voir que la chaîne éthyle de l'ibogaïne porte une fonction alcool secondaire.

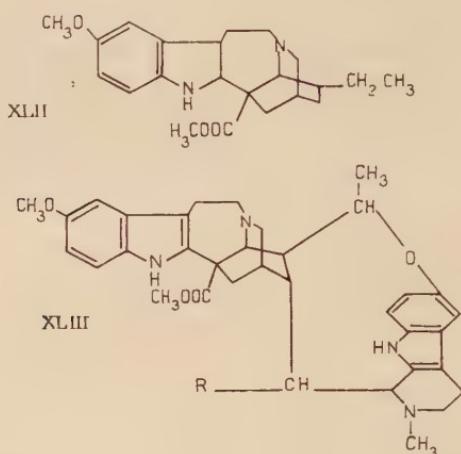


B) Nous avons étudié également la structure de la *voacangine* et de la *voacamine*, alcaloïdes découverts par M. M. Janot et R. Goutarel dans les écorces de Voacanga.

Notre travail a consisté tout d'abord en une extraction et une purification de ces alcaloïdes, en utilisant la chromatographie sur alumine. L'étude chimique nous a apporté les résultats suivants :

1^o La voacangine, C₂₂H₂₈O₃N₂, correspond à une carbométhoxyibogaïne ; le passage à l'ibogaïne peut être réalisé par saponification puis décarboxylation, ou par réduction en alcool, suivie de pyrolyse sous vide.

Ces éliminations faciles du carboxyle, ou d'aldéhyde formique s'expliquent par la proximité du N. H. indolique et nous ont conduit à attribuer au — COOCH₃ de la voacangine la position en C₃ sur le squelette de l'ibogaïne (formule XLII).



2^o La voacamine répond à la formule C₄₅H₅₆O₆N₄; la fusion potassique et les réactions de saponification et décarboxylation montrent qu'une partie de sa molécule est identique à la voacangine. La déshydrogénéation sélénierée de la voacamine montre qu'une autre partie de la molécule est du type harmane. Les considérations spectrales, ainsi que les produits de dégradation nous permettent de proposer pour la voacamine une formule de travail XLIII, où la partie encore inconnue (R) comporte 10C, 17H et 2O, dont un ester méthylique et 1C — CH₃.

Enfin, nous apportons une hypothèse sur la biogénèse de ces alcaloïdes, à partir des précurseurs classiques : tryptamine, aldéhyde formique et dioxyphénylalanine. Cette hypothèse met en jeu une coupure du cycle de la dioxyphénylalanine au voisinage de sa chaîne, coupure qui permet de rendre compte des diverses chaînes latérales rencontrées chez les alcaloïdes de l'Iboga et du Voacanga et d'expliquer le passage à des alcaloïdes de poids moléculaire élevé, du type de la voacamine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. PICHON. — *Bull. Mus. Hist. Nat.*, 1947 [2], **19**, 409.
- (2) J. DALZIEL. — *Useful plants of west tropical Africa*. Londres, 1937, 383.
- (3) M. M. JANOT, R. GOUTAREL et R. P. A. SNEEDEN. — *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 1205.
- (4) W. I. TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3298.
- (5) J. DELOURME-HOUDE. — *Thèse Doct. Pharm. Paris*, 1944.
- (6) Raymond HAMET. — *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1926, **33**, 518; *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **229**, 1459.
- (7) R. GOUTAREL. — *Thèse Doct. Sc. Paris*, 1954.
- (7 bis). R. GOUTAREL, M. M. JANOT, F. MATHYS et V. PRELOG. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 1718.
- (8) E. SCHLITTLER, C. A. BURKHARDT et E. GELLERT. — *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 1337.
- (9) R. GOUTAREL, F. PERCHERON, J. WOHLFAHRT et M. M. JANOT. — *Annales Pharm. Franc.*, 1957, XV, 353.
- (10) H. BICKEL, H. SCHMID et P. KARRER. — *Helv. Chim. Acta*, 1955, **38**, 649.
- (11) F. PERCHERON et R. GOUTAREL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1198.
- (12) M. M. JANOT, F. PERCHERON et R. GOUTAREL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 279.
- (13) C. F. HUEBNER et E. WENKERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4180.
- (14) M. M. JANOT et R. GOUTAREL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1719.
- (15) M. M. JANOT et R. GOUTAREL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1800.
- (16) R. GOUTAREL et M. M. JANOT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 2981.
- (17) J. LA BARRE, J. LEQUIME et J. VAN HEERWINGHELS. — *Bull. Acad. Roy. Méd. Belge*, 1955, **20**, 415.
- (18) J. LA BARRE et L. GILLO. — *Bull. Acad. Roy. Méd. Belg.*, 1955, **20**, 194.
- (19) J. LA BARRE et L. GILLO. — *C. R. Soc. Biol.*, 1956, **150**, 1628.
- (20) U. RENNER. — *Experientia*, 1957, XII, **12**, 468.
- (21) M. M. JANOT et R. GOUTAREL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 986.
- (22) F. PERCHERON, A. LE HIR, R. GOUTAREL et M. M. JANOT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 1141.
- (23) O. BEJAR, A. LE HIR, R. GOUTAREL et M. M. JANOT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 2066.
- (24) G. HAHN et H. LUDEWIG. — *Ber.*, 1934, **67**, 2031.
- (25) A. K. BHATTACHARYA. — *Science and Culture (Calcutta)*, 1956, **22**, 120.
- (26) B. WITKOP. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 614, 633 et 713.
- (27) R. GOUTAREL, F. PERCHERON et M. M. JANOT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 1670.
- (28) WILLSTATTER. — *Ber.*, 1902, **35**, 597; 1904, **37**, 401.
- (29) A. BERTHO et H. F. SARX. — *Liebig's Ann.*, 1944, **556**, 22.
- (30) K. WIESNER, W. RIDEOUT et J. A. MANSON. — *Experientia*, 1953, **9**, 369.
- (31) O. BEJAR. — *Thèse Doct. Pharm. Université Paris*, 1957.
- (32) W. V. PHILIPSBOHN, H. SCHMID et P. KARRER. — *Helv. Chim. Acta*, 1956, **39**, 913; *Angew. Chem.*, 1957, **69**, 59.
- (33) J. LA BARRE et L. GILLO. — *Bull. Acad. Roy. Méd. Belg.*, 1955, **5**, 194.

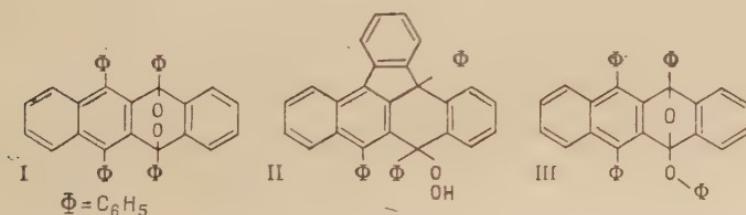
- (34) A. QUEVAUVILLER, R. GOUTAREL et M. M. JANOT. — *Ann. Pharm. Franç.*, 1955, XIII, 42.
- (35) D. F. DICKEL, C. L. HOLDEN, R. C. MAXFIELD, L. E. PASZEK et W. I. TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 123.
- (36) M. F. BARTLETT, D. F. DICKEL et W. I. TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 126.
- (37) R. GOUTAREL, M. M. JANOT, F. MATHYS et V. PRELOG. — *Helv. Chim. Acta*, 1956, **39**, 742.
- (38) R. ROBINSON. — *J. Chem. Soc.*, 1917, **44**, 878.
- (39) E. WINTERSTEIN et M. WALTER. — *Helv. Chim. Acta*, 1927, **10**, 577.
- (40) R. B. WOODWARD. — *Nature*, 1948, **162**, 155.
- (41) G. SCHOPF. — *Z. Angew. Chem.*, 1937, **50**, 797.
- (42) M. M. JANOT, R. GOUTAREL et V. PRELOG. — *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 1207.
- (43) G. HAHN et H. WERNER. — *Liebig's Ann.*, 1935, **520**, 123.
- (44) R. GOUTAREL, M. M. JANOT, V. PRELOG et W. I. TAYLOR. — *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 150.
- (45) W. I. TAYLOR. — *Experientia*, 1957, **11**, 454.
- (46) R. H. F. MANSKE. — *The Alkaloids*, IV, 199, Academic Press, New York, 1954.
- (47) E. BACHLI, C. VAMVACAS, H. SCHMID et P. KARRER. — *Helv. Chim. Acta*, 1957, **40**, 1167.
- (48) E. WIESENBERGER. — *Mikrochemie*, 1946, **34**, 51.
- (49) R. L. REID et M. LEDERER. — *Biochem. J.*, 1951, **50**, 60.
- (50) D. STAUFFACHER. — *Helv. Chim. Acta*, 1958, **41**, 169.
- (51) M. M. JANOT. — *Festschrift Arthur Stoll*, 1957, 199. Birkhäuser AG, Bâle.

TRANSFORMATIONS DES PHOTOOXYDES DANS LA SÉRIE DU NAPHTACÈNE (*)

Par JACQUES PERRONNET

INTRODUCTION

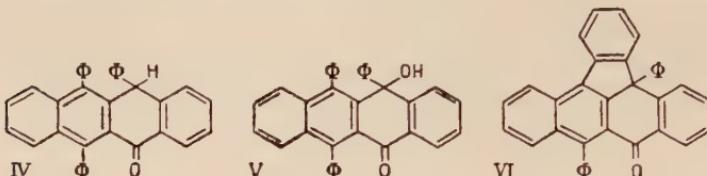
Les photooxydes d'acènes ont été mis en évidence et étudiés par Dufraisse et son Ecole ; ils sont surtout connus pour leur propriété de restituer l'oxygène sous l'action de la chaleur. En fait, ils peuvent donner lieu à d'autres transformations. C'est ainsi qu'à partir du photoxyde I, de rubrène, Enderlin (1) a obtenu un hydroperoxyde II par action des acides et Dufraisse et Badoche ont préparé par action de l'iodure de magnésium un isomère qu'ils ont appelé « isooxyde » (12).



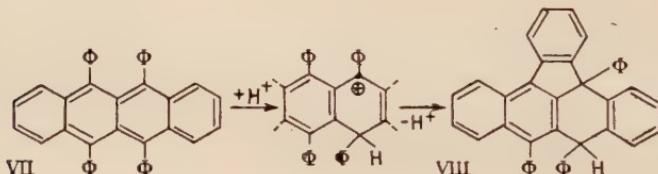
Ces isomérisations ont été observées principalement en série naphtacénique parce que les produits formés y sont plus stables ; mais leur étude n'avait pas été poursuivie alors. C'est récemment que Badger (15) a établi la formule III de l'isooxyde de rubrène.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le devant la Commission d'examen.

Ce produit, de structure acétalique, donne par hydrolyse par l'acide sulfurique une naphtacénone à laquelle avait été attribuée la formule IV (15). Nous avons montré que le produit normal d'hydrolyse, conformément à la notion de degré d'oxydation (30), est l'hydroxy-naphtacénone V. Ensuite, nous avons établi que le corps qui a été décrit est en réalité la phénylénenaphtacénone VI.



C'est qu'en effet, en milieu acide, un réarrangement a lieu : la cyclisation phénylénique. Ce réarrangement était déjà connu dans le cas du rubrène VII, qui s'isomérise en « pseudorubrène » VIII, sous l'action des protons (5) (6).



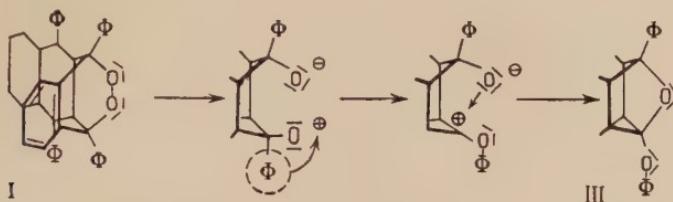
Si bien que l'étude des corps naphtacéniques mésosubstitués se trouve liée à l'étude du réarrangement pseudo. Nous avons ainsi montré que tous les carbinols tertiaires, comme V, qui possèdent un aryle en péri par rapport à l'hydroxyle se cyclisent très aisément sous l'action des acides, alors que les carbinols secondaires correspondants donnent difficilement les corps phényléniques. Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet ont été d'une aide très précieuse pour l'étude de ces structures.

Nous n'avons pas manqué, dans ce travail, de préparer le corps correspondant véritablement à la formule IV : la triphénylnaphtacénone, dont les propriétés d'anthrone (31) ont été étudiées.

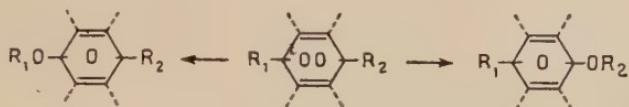
Lorsque ces résultats et les liens de parenté entre les différents produits d'hydrolyse et de décomposition de l'isoxyde III et de l'hydroperoxyde II ont été bien établis, nous nous sommes proposé de voir si le mécanisme avancé par Badger (15) pour l'isomérisation du photoxyde I en isoxyde III se trouvait confirmé par d'autres exemples.

D'après ce processus, la liaison O — O se couperait en son milieu, de façon dissymétrique, laissant d'un côté un oxygène insaturé en dou-

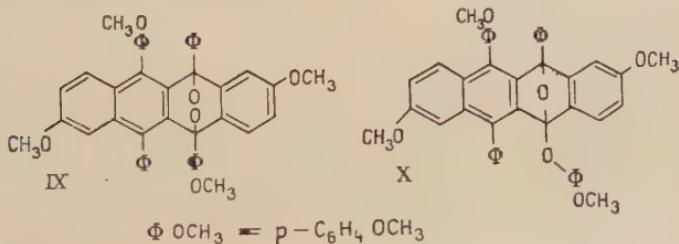
blets d'électrons. C'est ce dernier qui provoquerait la transposition du phényle lié au même carbone.



Donc, dans le cas où les mésosubstituants sont différents, il devrait y avoir deux isooxydes possibles.



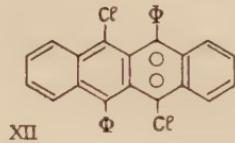
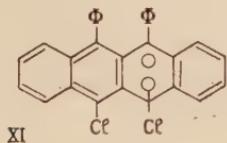
Or, avec le photooxyde IX du rubrène tétraméthoxylé, nous avons établi qu'il ne se forme, sous l'action de l'iodure de magnésium, qu'un seul isooxyde. Nous avons pu déterminer sans ambiguïté la formule exacte, X, de celui-ci en la déduisant de celles de ses naphtacénones d'hydrolyse (lesquelles ont perdu $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ et non $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).



Ainsi il fallait conclure que la scission de la liaison O—O ne se fait que d'une manière. En outre, nous observions que l'isomérisation en hydroperoxyde devenait impossible, l'action des acides conduisant également à l'isooxyde. Nous en avons déduit que si la scission se faisait toujours de la même façon, c'est que la liaison O—O était initialement partiellement polarisée.

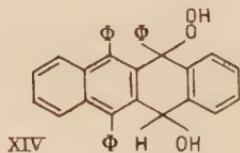
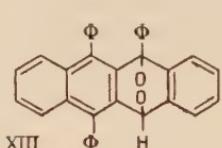
Le sens de l'effet inducteur dû au *p*-méthoxyphényle (dirigé de ce *p*-méthoxyphényle vers le phényle) concorde avec les signes de cette polarisation. Et cela explique à la fois : tout d'abord, qu'il ne se forme qu'un seul isooxyde, X, et ensuite que la liaison O—O soit très fragile.

Pour confirmer ces hypothèses, nous avons étudié le comportement des photooxydes XI et XII de dichlorodiphénylnaphtacènes.

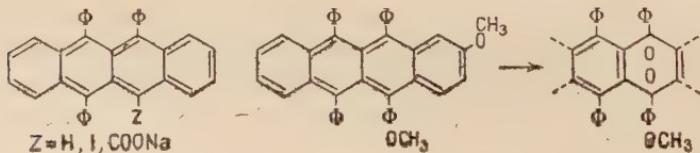


Là encore, l'effet inducteur rend fragile la liaison O—O et la transformation est orientée conformément au sens de cet effet. La différence avec le cas précédent est que l'on n'obtient pas les isooxydes, mais leur produit d'hydrolyse ; et comme un mésosommet porte un halogène au lieu d'un phényle, on aboutit à une quinone au lieu d'une hydroxy-cétone.

Enfin, une preuve par la négative nous a été apportée par le cas du photooxyde XIII de triphénylnaphtacène. Par action de l'iodure de magnésium, ce composé n'a pas donné d'isooxyde mais un hydroperoxyde, XIV. Ceci est conforme à ce qui a été établi précédemment : n'étant soumise à aucun effet inducteur, la liaison O—O n'a pas de raison de se scinder.



Par la même occasion, l'étude des transformations du photooxyde de triphénylnaphtacène nous a permis de conclure que sa formule était XIII. Ce fait, rapproché d'autres exemples, laissait penser que pour les mésotriphénylnaphtacènes, la photooxydation intéresse toujours le noyau dissymétrique.



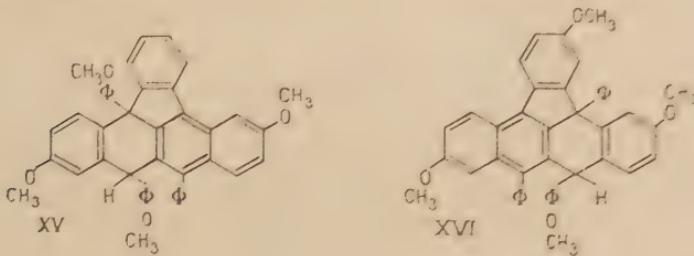
Pour en avoir confirmation, nous avons fait la synthèse d'un rubrène diméthoxylé dissymétrique. Comme le triphénylnaphtacène, ce corps ne donne qu'un photooxyde et les preuves spectrales ont établi que le pont peroxydique se trouve bien dans le noyau asymétrique.

Les principaux résultats relatifs à la liaison peroxydique sont schématisés dans le tableau suivant :

Photooxyde . . .	Liaison O—O non polarisée		Liaison O—O polarisée		{ XI XII }
	XIII	I	IX		
Hydroperoxyde . . .	+	+	O	O	-
Isooxyde	O	+	+	-	-

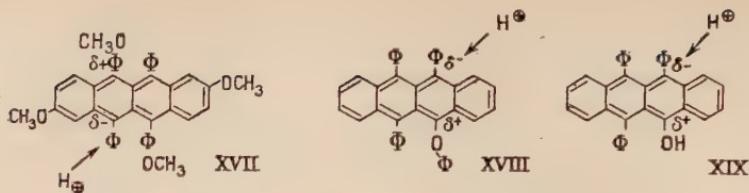
Tout au long de cette étude, il a été possible d'étudier le réarrangement pseudo des naphtacènes mésosubstitués. Nous avons ainsi été amenés à considérer que cette isomérisation résulte de l'attaque électrophile d'un mésosommet par un proton (VII → VIII).

Il a été établi que les effets mésomères et inducteurs ont une influence très marquée sur cette isomérisation. En effet, les naphtacènes à mésosubstituants différents, comme le rubrène tétraméthoxylé XVII, devraient fournir deux dérivés pseudo-isomères.



Or, il ne s'en forme qu'un ; et nous l'avons vérifié avec plusieurs autres rubrènes méthoxylés. Dans le cas du rubrène XVII, il a été possible de déterminer de façon catégorique la formule XV du produit d'isomérisation : sa pyrolyse fournit un produit violet triméthoxylé qui a été préparé par une autre voie, à partir de l'isoxyde X.

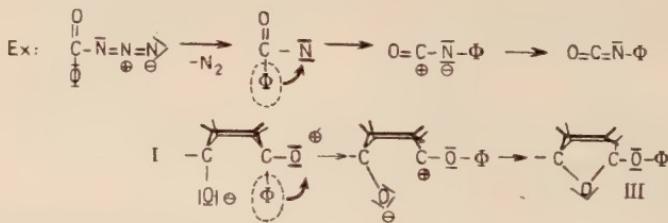
Ceci établit que c'est l'effet mésomère du *p*-métoxyphényle qui polarise initialement la liaison quinonique entre mésosommes chez le rubrène de départ XVII et contraint l'isomérisation à se faire dans un sens déterminé. Une confirmation de cette hypothèse a été fournie par les exemples du phenoxytriphenylnaphtacène XVIII et de l'hydroxytriphenylnaphtacène XIX, intermédiaire qu'on n'a pu isoler.



Ces différents résultats s'accordent avec le processus proposé pour le mécanisme du réarrangement pseudo.

Quant au mécanisme de la transformation des photooxydes en iso-oxydes, il est également fortement consolidé par cette étude. En même temps se trouve resserré le parallèle entre les propriétés des photooxydes et celles des peroxydes ordinaires. La scission acide des hydroperoxydes (19) (20) (21) est un cas de clivage hétérolytique de la liaison O—O, d'ailleurs également signalé à propos de certains peroxydes (54) (55).

La transposition qui suit ce clivage hétérolytique prend place parmi les réarrangements par mécanisme de Whitmore (26) (27) (28). Ceux-ci font intervenir un atome insaturné en doublets d'électrons ; et jusqu'à présent, on ne trouvait parmi eux que les transpositions dues à l'ion carbénium — C[⊕] (exemples : transpositions pinacoliques et rétro-pinacoliques) ou à l'atome d'azote — N̄ (exemples : réactions d'Hofmann, de Lossen, de Curtius, de Wolff).



Il serait logique de leur ajouter les transpositions dues à l'ion — O[⊕]. L'exposé de ces travaux est divisé en trois chapitres relatifs à :

- I. — Rubrène ordinaire.
- II. — Rubrène tétraméthoxylé.
- III — Triphénylnaphtacène.

Dans chaque chapitre, une partie est consacrée aux transformations du photooxyde et à l'étude des produits qui en découlent, tandis qu'une autre partie traite du réarrangement pseudo du naphtacène lui-même. Les résultats relatifs aux dichlorodiphénylnaphtacènes feront l'objet d'un mémoire séparé.

CHAPITRE PREMIER

Isomères du photooxyde de rubrène et naphtacénones qui en dérivent.

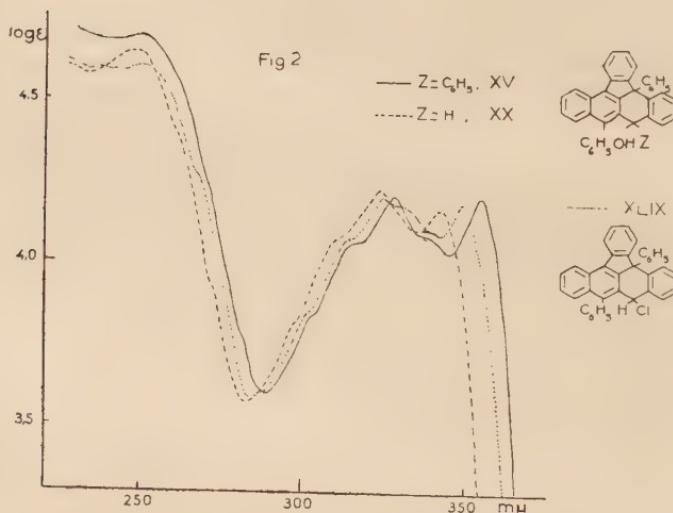
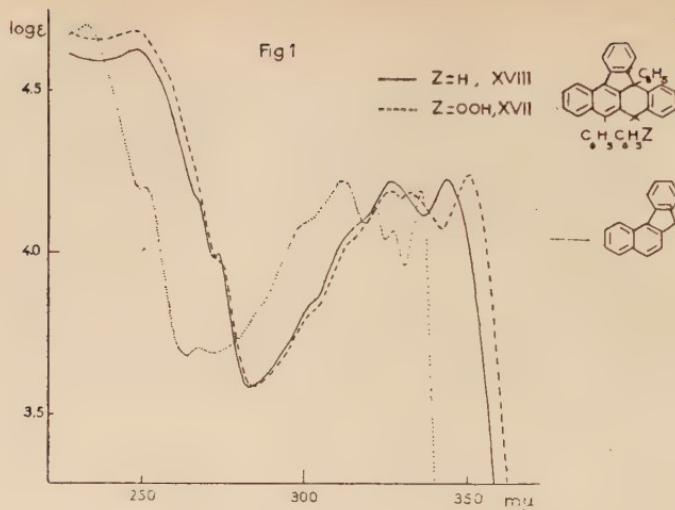
I. Les deux isomérisations du photooxyde de rubrène, XIII (*) . — Les isomérisations du photooxyde de rubrène sont de deux types : 1) l'isomérisation en hydroperoxyde, où l'enchaînement des deux atomes d'oxygène est conservé ; 2) l'isomérisation en isooxyde où les deux atomes d'oxygène se trouvent séparés.

1) L'isomérisation en hydroperoxyde. — Elle a été décrite par Enderlin (1) : par agitation à froid d'une suspension de photooxyde dans le benzène avec de l'acide sulfurique à 50 p. 100, on obtient un hydroperoxyde. En fait, c'est le solvate avec une molécule de benzène que l'on a et il est impossible de désolvater le produit car il se décompose lorsqu'on le chauffe. Les produits volatils de cette décomposition avaient d'ailleurs été identifiés par Enderlin comme étant du phénol et du benzène ; mais la partie non volatile de la décomposition n'avait pas été étudiée.

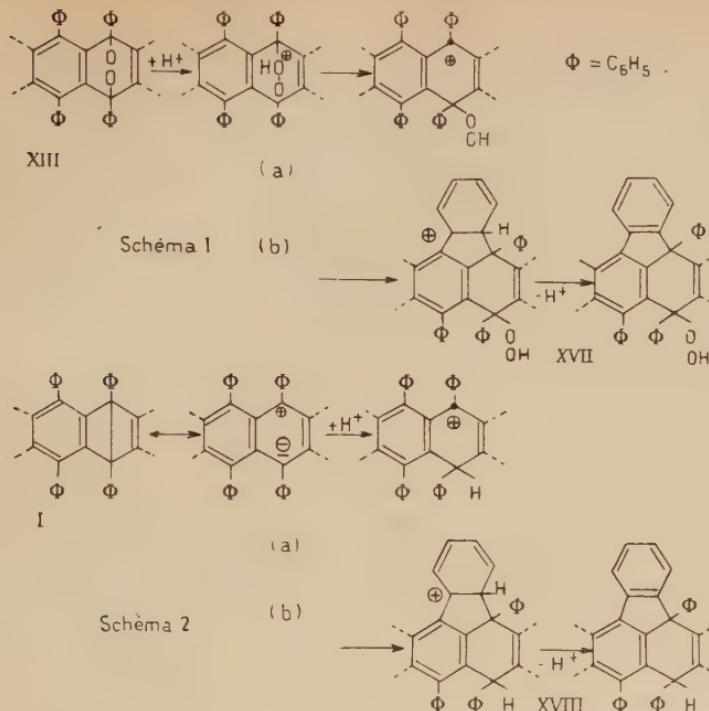
Néanmoins, la structure exacte de l'hydroperoxyde, XVII, avait été donnée par Enderlin. Il se basait d'une part sur le fait que le produit conserve les propriétés d'un peroxyde, d'autre part sur une réaction de réduction par le zinc et l'acide acétique qui conduit au *bis-phénylène-diphényl-dihydronaphtacène*, XIV, produit deux fois cyclisé déjà connu (2) et de structure bien établie (3) (4). Il s'appuyait aussi sur l'analogie entre l'isomérisation du photooxyde XIII en hydroperoxyde XVII et celle du tétraphénylnaphtacène ou rubrène, I, en phénylène-11, 12 triphényl-5,6, 12 dihydro-5, 12 naphtacène ou pseudo-rubrène, XVIII (5) (6) ; toutes les deux se faisant dans les mêmes conditions.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons confronté le spectre de l'hydroperoxyde, XVII, avec celui du pseudorubrène, XVIII, dont la structure à pont phénylénique est maintenant bien établie (7) ; la similitude des deux courbes est très grande (fig. 1). Il a été possible, d'autre part, de réaliser le passage du composé XVII au pseudorubrène XVIII par une réduction en milieu non acide, en utilisant BH_4K dans le méthanol.

(*) Pour la numérotation des formules, voir le tableau p. 376.



La formation de l'hydroperoxyde XVII s'explique par un mécanisme en deux étapes : *a*) en milieu acide, le photooxyde fixe un proton sur l'un de ses deux atomes d'oxygène, formant un dérivé oxonium, et le pont peroxydique se détache du mésocarbone contigu à l'oxygène positif. La fonction hydroperoxyde est ainsi créée sur l'un des sommets, tandis que l'autre devient carbocation (schéma 1 *a*) ; *b*) ce carbocation provoque le basculement du phényle porté par le noyau juxtaposé. Par départ d'un proton, il se fait un pont α -phénolénique (schéma 1 *b*).



La première étape seule de cette isomérisation a été retrouvée en série anthracénique (8) (9) où la cyclisation *o*-phénylénique n'est possible que dans le cas spécial du tétraphényl-1,4,9,10 anthracène (10). La seconde étape est exactement parallèle à l'isomérisation du rubrène, I, en pseudorubrène, XVIII, sous l'action des acides. Ce type de réarrangement est fréquent : il a lieu chaque fois qu'un carbocation se trouve créé sur un mésosommet et que le sommet en péri est porteur d'un aryle. Nous l'appellerons le « réarrangement pseudo ».

Le mécanisme de ce réarrangement (schéma 2) peut être considéré comme la succession de deux attaques électrophiles : a) l'approche d'un proton déplace le doublet assurant la liaison quinonique entre les mésosommets, ce qui permet la fixation de l'hydrogène sur l'un d'eux, tout comme un proton attaquant une liaison éthylénique déplace le doublet π vers la position β (11); b) le carbocation créé constitue un nouveau réactif électrophile, suffisamment fort pour déplacer une liaison π du phényle qui se trouve à proximité. L'intermédiaire obtenu se réarrange par départ électrofuge d'un proton et aromatisation du phényle qui forme pont.

2) L'isomérisation en isoxyde. — Une autre isomérisation du photooxyde, XIII, a été observée par Dufraisse et Badoche (12) en essayant

de faire réagir les organomagnésiens sur ce corps. Ces auteurs établissent que le meilleur réactif d'isomérisation était l'iode de magnésium anhydre. Le produit obtenu, appelé isooxyde, ne présente plus les propriétés d'un peroxyde : l'enchaînement des deux atomes d'oxygène est rompu. Contrairement au photooxyde et à l'hydroperoxyde, il est très stable.

Deux formules provisoires (13) (14) avaient été suggérées pour ce produit ; récemment, Badger et ses collaborateurs (15) en ont proposé une troisième rendant compte à la fois des propriétés chimiques et des propriétés spectrales. Il s'agit de l'endooxy-5,12 phénoxy-5 triphényl-6,11,12 dihydro-5,12, naphtacène, XI. Ces auteurs se sont appuyés sur le fait que la réduction totale de l'isooxyde au moyen du mélange magnésium-iode de méthylmagnésium conduit au triphényle naphtacène, IV (16) (17). Nous avons nous-même vérifié que l'action de AlLiH_4 donne le même résultat.

Par réduction partielle au moyen du fer et de l'acide acétique, Badger et ses collaborateurs ont obtenu le phénoxytriphenylnaphtacène, VII. Oxydé par l'acide nitrique étendu, ce produit leur a fourni l'hydroxytriphenylnaphtacénone X dont ils ont fait d'autre part la synthèse par monophénylation de la diphenyl-6,11 naphtacènequinone-5,12 de structure bien connue (18). Ces preuves confirment la troisième formule envisagée, XI.

Badger proposa un mécanisme pour cette isomérisation. L'iode de magnésium, acide de Lewis, vient se fixer sur l'un des oxygènes en formant un complexe oxonium. Il y a ensuite coupure du pont peroxydique en son milieu, ce qui donne d'un côté un oxygène insaturé environné seulement de trois doublets d'électrons (schéma 3). Pour rétablir l'équilibre de ce système hautement instable, le phényle porté par le même sommet s'en détache, avec son doublet, pour se raccrocher à l'oxygène. L'atome de carbone devient carbocation. Tandis que, de l'autre côté, l'iode de magnésium en se retirant laisse un oxygène négatif. Par rabattement de cet oxygène sur le carbocation apparaît un hétérocycle à cinq chaînons ; le squelette de l'isooxyde est formé.

On ne peut s'empêcher de rapprocher ce mécanisme du processus de scission acide d'un hydroperoxyde tertiaire qui porterait un phényle (schéma 4), l'hydroperoxyde de triphényleméthyle par exemple (19) (20) (21). Au cours de cette dégradation, il se forme également un oxygène à trois doublets responsable de la migration d'un phényle. Toutefois, le terme final n'est pas un acétal, mais un hémiacétal qui, instable, donne une cétone et du phénol.

D'autres réarrangements de peroxydes sont apparentés à l'isomérisation des photooxydes en isooxydes. Citons, par exemple, celui du peroxyde de *p*-méthoxy *p'*-nitrobenzoyle (22) (23) qui se produit par simple dissolution dans un solvant polaire, le chlorure de thionyle (schéma 15).

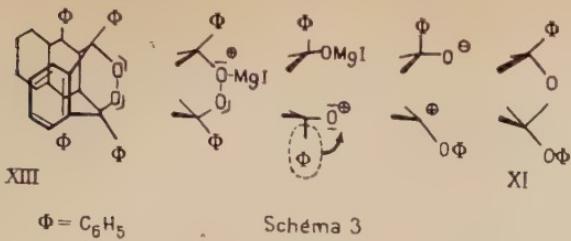
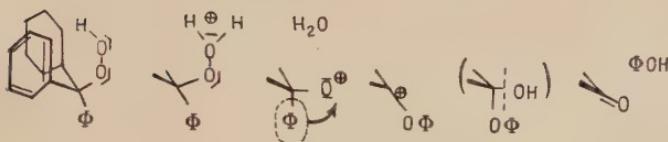


Schéma 4



Citons encore l'action du chlorure de benzoyle sur l'hydroperoxyde de triphényméthyle qui donne, non pas le perbenzoate attendu, mais son produit de réarrangement (24) (25) (schéma 5).

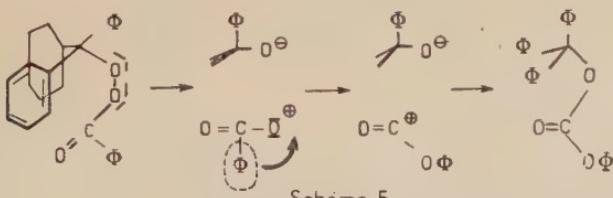
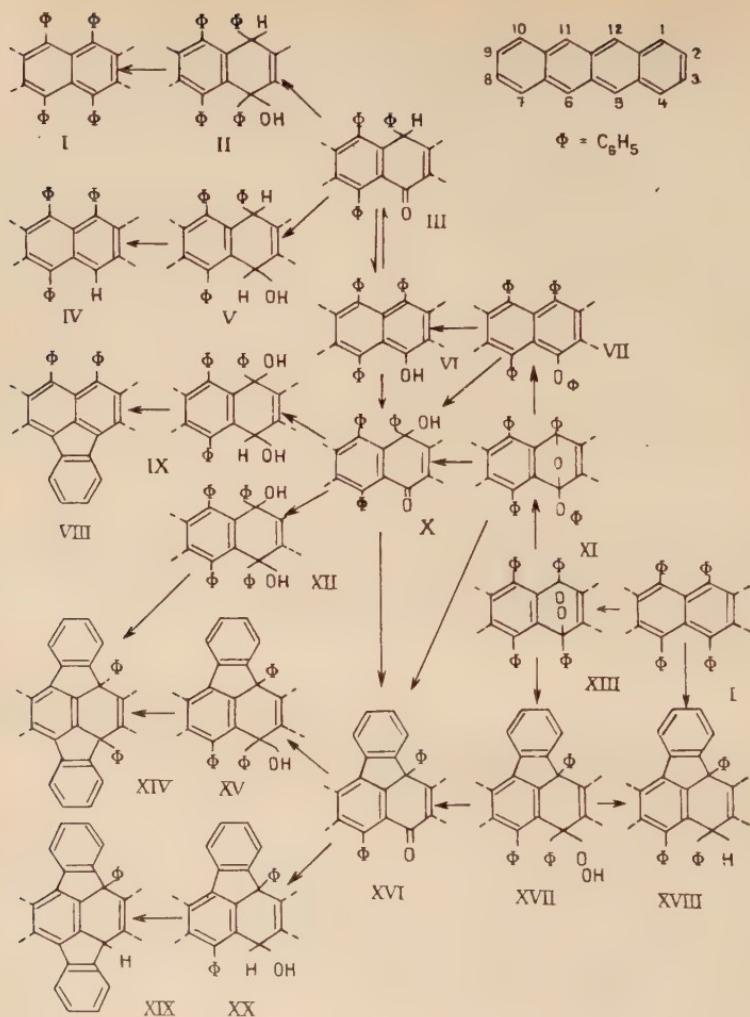


Schéma 5

D'une manière très générale, les deux réarrangements : isomérisation des photoxydes en isooxydes et scission acide des hydroperoxydes, qui font intervenir un atome d'oxygène insaturné en électrons, doivent être classés parmi les réarrangements suivant le mécanisme de Whitmore (26) (27) (28). On trouve sous cette dénomination les réarrangements pinacoliques, rétropinacoliques, de Demjanow, d'Hofmann, de Lossen, de Curtius, de Wolff, de Beckmann, etc., qui tous font intervenir un atome privé d'un doublet.

II. Les naphtacénones dérivant des isomères du photoxyde de rubrène (29). — L'hydroperoxyde XVII, parce qu'il est susceptible de subir la décomposition des hydroperoxydes, et son isomère l'isooxyde XI, parce qu'il est facilement hydrolysable en tant qu'acétal, conduisent à deux naphtacénones, X, XVI. Une troisième naphtacénone, le dérivé triphénylé simple, III, a été également préparée ; elle dérive de l'isooxyde par une simple réduction avec hydrolyse.

Ces corps sont tous trois des cétodihydronaphtacènes antio, l'un, XVI, se distinguant des deux autres par une cyclisation pseudo.

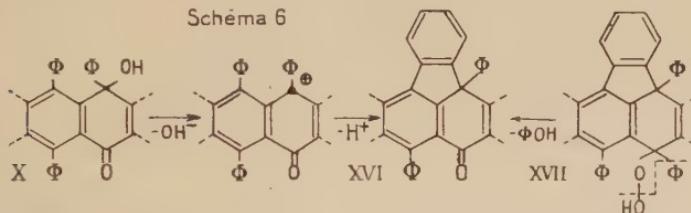


1) L'o-phénylène-11,12 diphényl-6,12 céto-5 dihydro-5,12 naphtacène (phénylénediphénylnaphtacénone), XVI. — Au cours de la démonstration de la structure de l'isoxyde, XI, Badger et ses collaborateurs firent agir l'acide sulfurique concentré sur ce composé. Ils obtinrent une naphtacénone à laquelle ils attribuèrent la formule III, triphényl-6,11,12 céto-5 dihydro-5,12 naphtacène. Ce résultat nous parut surprenant à plusieurs points de vue. D'après le principe de conservation des degrés d'oxydation (30) le produit normal d'hydrolyse devrait être l'hydroxytriphénylnaphtacénone, X. D'autre part, si la cétone obtenue avait été la triphénylnaphtacénone, III, elle aurait dû présenter des propriétés

analogues à celles de la phénylanthrone (31) et de la naphtacénone non phénylée (32), en particulier la tautométrie entre la forme triphénylnaphtacénone, III, et la forme hydroxytriphénylnaphtacène, VI. Par phénylation elle aurait dû conduire à un produit II se déshydratant facilement en rubrène, I. La cétone n'a aucune propriété approchante.

Comme l'hydrolyse a été faite en milieu très acide, nous avons pensé que l'hydroxytriphénylnaphtacénone résultante, X, pouvait avoir subi le réarrangement pseudo (schéma 6). En effet, la composition centésimale du produit (C 91, 6 p. 100 ; H 4, 7 p. 100) cadre mieux, surtout pour l'hydrogène, avec celle de la phénylénediphénylnaphtacénone, XVI, $C_{36}H_{22}O$ (C 91, 88 p. 100 ; H 4, 71 p. 100) qu'avec celle de la triphénylnaphtacénone, III, $C_{36}H_{24}O$ (C 91, 49 p. 100 ; H 5, 12 p. 100). D'ailleurs la cétone donne avec le benzène un solvate à une molécule, stable jusqu'à 120°, dont la composition (C 91, 94 p. 100 ; H 5, 14 p. 100) se rapproche beaucoup pour l'hydrogène de celle de la triphénylnaphtacénone III ce qui expliquerait la confusion.

Schéma 6



Pour vérifier cette hypothèse, nous avons cherché à obtenir la phénylénenaphtacénone XVI par une autre voie. La décomposition thermique (schéma 6) de l'hydroperoxyde d'Enderlin, XVII, a été effectuée. De la résine obtenue, un produit jaune a été séparé par chromatographie et identifié par l'épreuve du mélange avec le produit d'hydrolyse acide de l'isooxyde. Les produits des deux origines donnent les mêmes solvates avec l'éther et le benzène, tandis que leurs spectres d'absorption sont superposables.

2) L'hydroxy-12 triphényl-6,11,12 céto-5,12 dihydro-5,12, naphtacène (hydroxytriphénylnaphtacénone), X. — L'hydrolyse de l'isooxyde XI, qui normalement doit donner l'hydroxytriphénylnaphtacénone X, a été reprise dans des conditions plus douces. Effectivement, avec l'acide acétique hydraté à 15 p. 100, il se forme le produit attendu avec un rendement de 85 p. 100. Traitée au reflux par de l'acide acétique contenant un peu d'acide sulfurique l'hydroxynaphtacénone X est intégralement transformée, comme prévu, en la phénylénenaphtacénone XVI précédemment décrite (schéma 6).

On a essayé d'isomériser le photooxyde de rubrène XIII par un acide de Lewis autre que l'iodure de magnésium anhydre. Le trifluorure de bore utilisé à cet effet, sous forme de complexe avec l'éther, conduit,

non à l'isooxyde XI, mais directement à son produit d'hydrolyse douce, l'hydroxynaphtacénone X. L'isomérisation et l'hydrolyse ont lieu simultanément.

En photooxydant le triphényl-6,11,12 naphtacénecarboxylate-5 de sodium en milieu alcoolique, Badoche (33) avait obtenu un produit jaune pâle auquel il n'avait pas attribué de formule. Ce corps n'est autre que l'hydroxynaphtacénone X ; nous l'avons identifié par l'épreuve du mélange. Ici aussi, il faut admettre que plusieurs réactions se font simultanément : photooxydation, isomérisation, hydrolyse (schéma 7).

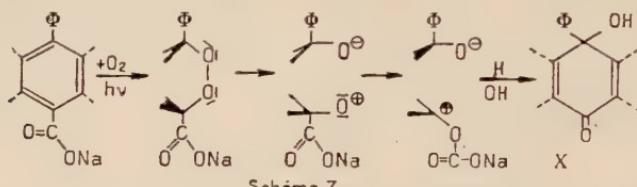


Schéma 7

Un résultat analogue a été récemment trouvé par Dufraisse, Rio et Burris (34) ; faisant agir les alcalis sur le photooxyde de l'ester méthyllique de l'acide phényl-10 anthroïque-9, ces auteurs ont obtenu l'hydroxy-10 phényl-10 anthrone-9.

L'hydroxytriphenylnaphtacénone X peut encore être obtenue par des voies différentes des deux précédentes. Rappelons que Badger l'a préparée en oxydant le phénoxypyridophénylnaphtacène VII. Nous l'avons obtenue en traitant le triphénylnaphtacène IV dans les mêmes conditions mais avec de moins bons rendements, car l'oxydation demande à être plus énergique (schéma 8).

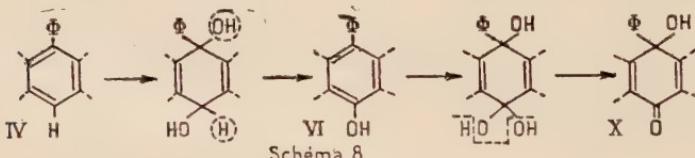
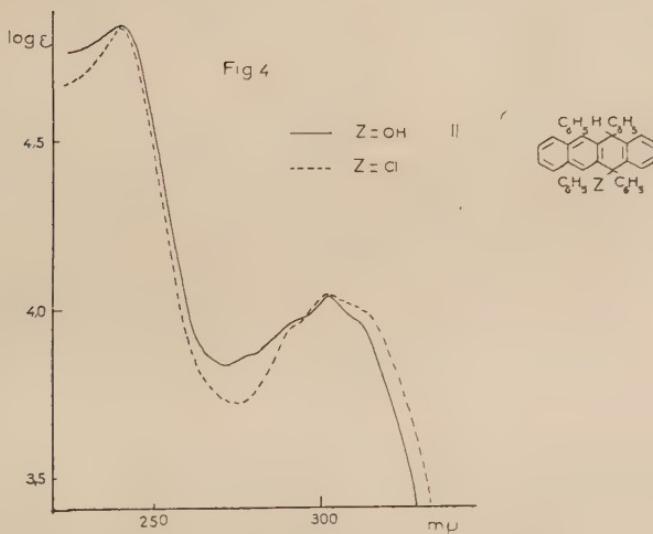
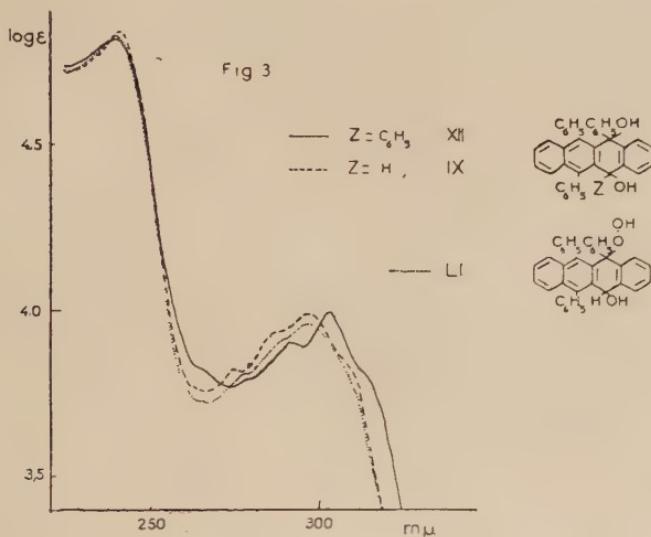


Schéma 8

3) Le triphényl-6,11,12 céto-5 dihydro-5,12 naphtacène (triphenylnaphtacénone), III. — Au contraire des deux précédents, cette naphtacénone était inconnue, puisque nous avons démontré (voir paragraphe 1 de cette partie) que le corps figurant sous cette formule dans la littérature (15) était en réalité la phénylénediphénylnaphtacénone XVI.

On pouvait espérer atteindre la véritable triphénylnaphtacénone, III, tautomère de l'hydroxytriphenylnaphtacène, VI, par oxydation du triphénylnaphtacène IV (schéma 8). Mais on vient de voir que la réaction ne s'arrête pas au terme VI : elle se poursuit jusqu'à l'hydroxynaphtacénone, X. Des essais d'hydrolyse de l'iodo-5 triphényl-6,11,12 naphtacène (16) n'ont pas eu plus de succès.

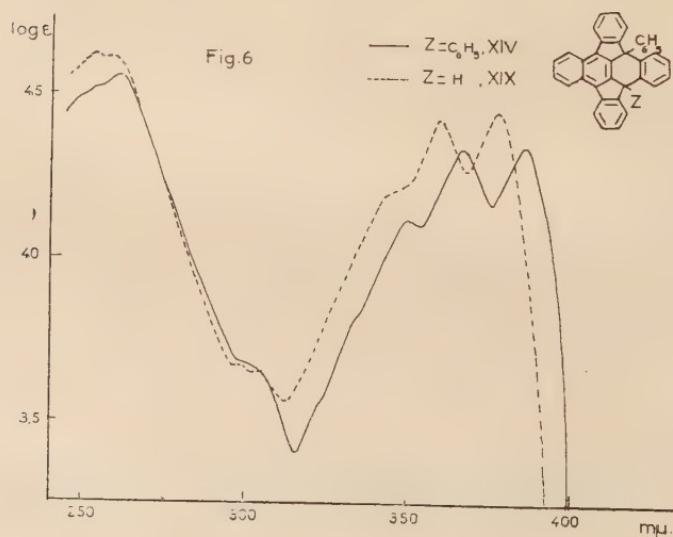
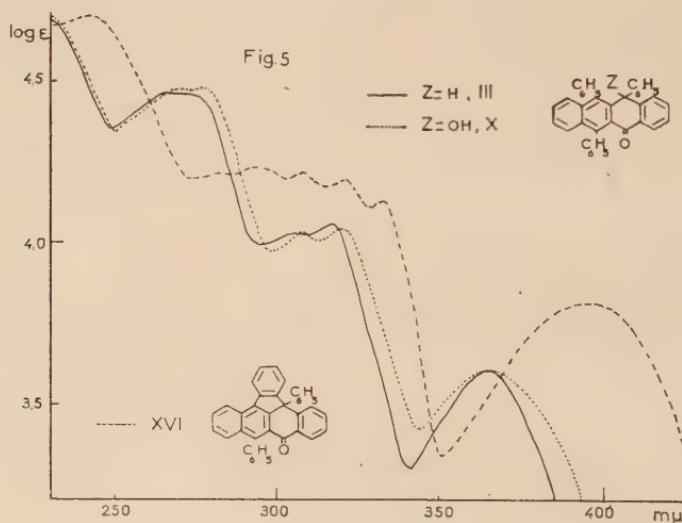
Le produit cherché, III, a été obtenu en hydrolysant au reflux par de l'acide acétique contenant 1 p. 100 d'acide chlorhydrique le phénoxy-triphénynaphtacène, VII. Il est accompagné par des traces d'hydrocarbure violet VIII.



III. Propriétés et dérivés des naphtacénones, simples ou cyclisées (35). — 1) Comparaison des propriétés physiques. — Les trois naphtacé-

nones dont les préparations viennent d'être données, III, X et XVI, ont des propriétés physiques assez voisines. Ces propriétés concordent avec celles qui ont été décrites pour les naphtacétones déjà connues (15) (32) (33) (37).

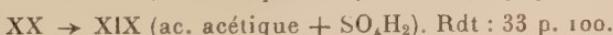
L'hydroxytriphenylnaphtacénone X et la triphénynaphtacénone III présentent une grande analogie de couleurs (jaune très pâle). Leurs spectres d'absorption coïncident presque (fig. 5). La phénylénediphényl-



naphtacénone, XVI, elle, est un peu plus colorée (à condition d'être désolvatée), tandis que sa courbe d'absorption est décalée vers le visible par rapport à celles des autres cétones. De plus, la dernière bande, qui semble due au carbonyle, subit un effet hyperchrome (fig. 5). En outre, la phénylénenaphtacénone XVI est la seule à présenter une légère fluorescence verte en solution.

2) Étude spéciale de l'o-phénylène-11,12 diphényl-6,12 céto-5 dihydro-6,12 naphtacène (phénylénediphénylnaphtacénone), XVI. — Pour confirmer la structure de cette naphtacénone, on a condensé le phényllithium sur ce corps. S'il s'était agi de la triphénylnaphtacénone, III, comme l'indiquait la littérature (15), on aurait eu un quinol II se déshydratant facilement en rubrène, I. Or le produit obtenu, s'il renferme bien la fonction quinol, possède en outre la structure d'un phénylénedihydro-naphtacène, XV. Son spectre d'absorption est très voisin de celui du pseudorubrène, XVIII (fig. 2). Traité par les acides, ce corps se déhydrate avec cyclisation comme le laisse prévoir sa formule. C'est un second réarrangement pseudo sur la même molécule. L'épreuve du mélange avec un échantillon authentique a confirmé qu'on aboutissait bien au *bis*-phénylénediphényldihydronaphtacène, XIV, bien connu (2) (3) (4).

Si au lieu de phényler la naphtacénone XVI on l'hydrogène au moyen de AlLiH_4 dans le tétrahydrofurane, on obtient un autre dérivé du type pseudorubrène, XX. Ce corps a un spectre d'absorption semblable à celui du carbinol triphényle précédent, XV, avec cependant un léger effet hypsochrome dû au remplacement d'un phényle par un hydrogène (fig. 2). Il peut, lui aussi, subir une seconde cyclisation sous l'influence des acides forts. Mais, alors que le quinol tertiaire XV donne presque quantitativement le produit *bis*-phénylénique XIV, le quinol secondaire XX ne donne le produit deux fois cyclisé correspondant, XIX, qu'avec un rendement médiocre. Ceci n'a rien d'imprévu, le carbocation se formant plus facilement sur un carbone tertiaire que sur un carbone secondaire :



Le produit *bis*-phénylénique monophénylé obtenu, XIX, est un hydrocarbure nouveau. Il présente une remarquable analogie de propriétés avec l'hydrocarbure *bis*-phényle diphénylé, XIV, anciennement connu : faible solubilité, intense fluorescence violette des solutions. Leurs spectres d'absorption sont très voisins (fig. 6), avec des bandes plus proches du visible que celles des produits du type pseudorubrène.

3) Étude spéciale de l'hydroxy-12 triphényl-6,11,12 céto-5 dihydro-5,12 naphtacène (hydroxytriphenylnaphthacénone), X. — Une première réaction de ce corps, décrite plus haut (voir partie II, paragraphe 2) et rappelée ici pour mémoire, est le réarrangement pseudo qui donne la phénylénenaphtacénone XVI (schéma 6).

L'hydrogénéation aurait dû fournir en premier lieu le diquinol triphénylé IX, produit dont la déshydratation escomptée aurait procuré l'hydroxynaphtacène VI ou la naphtacénone tautomère III. Effectuée par le zinc et l'acide acétique, la réduction est totale ; elle est accompagnée de déshydratation, parce qu'en milieu acide, et elle conduit au triphénénaphthacène, IV (schéma 9). C'est somme toute la réaction inverse de l'oxydation nitrique de ce dernier corps. Pas plus dans un sens que dans l'autre on ne peut s'arrêter au terme intermédiaire, l'hydroxynaphtacène VI.

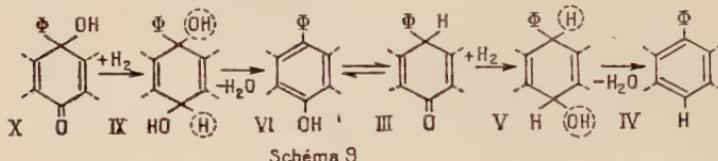


Schéma 9

Il a fallu utiliser AlLiH₄ dans le tétrahydrofurane pour obtenir le diquinol cherché, IX. Comme on l'attendait, le spectre de ce produit ne diffère de celui du diquinol tétraphénénaphthacénone XII déjà connu (38) (39) que par un léger effet hypsochrome (fig. 3).

Lorsqu'on cherche à déshydrater ce diquinol IX, on n'obtient pas l'hydroxytriphenylnaphthacène VI, ni la naphtacénone tautomère III qui devrait normalement se faire. L'emploi de l'acide sulfurique conduit au phénylène diphenylnaphthacène, VIII, hydrocarbure violet déjà

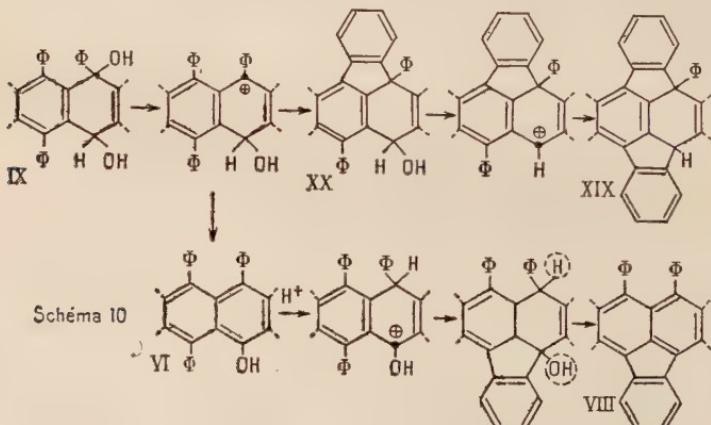
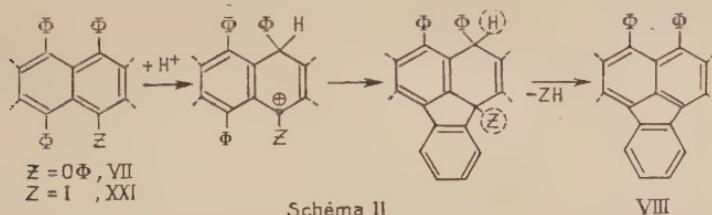


Schéma 10

connu (40), comme produit principal. Tandis qu'en utilisant l'acide acétique on obtient, avec un peu d'hydrocarbure violet VIII, un produit blanc inconnu. Les faibles quantités obtenues n'ont pas permis d'en faire l'étude.

La cyclisation en hydrocarbure violet VIII sous l'action de l'acide sulfurique est assez inattendue. Il est probable qu'un cation se forme sur le carbone tertiaire. Deux possibilités sont alors offertes à la molécule : le réarrangement pseudo qui devrait conduire au quinol phénolénique XX et, ensuite, à l'hydrocarbure *bis*-phénolénique XIX (schéma 10) ; ou le départ d'un proton (c'est-à-dire la déshydratation transannulaire) qui devrait donner l'hydroxynaphtacène VI. En règle générale la déshydratation transannulaire prend le pas sur le réarrangement pseudo (voir paragraphe suivant) : ce doit être le cas ici. Mais l'hydroxynaphtacène VI formé subit un réarrangement pseudo au lieu de donner la cétone tautomère III (schéma 10'). Le dérivé pseudo se déhydrate ensuite en hydrocarbure violet VIII. A l'appui de cette hypothèse, signalons que les phenoxy-5 et iodo-5 triphénylnaphtacènes, VII et XXI, donnent également l'hydrocarbure violet VIII dans les conditions où s'effectue le réarrangement pseudo ; l'identification en a été faite par l'épreuve du mélange (schéma 11).



4) Étude spéciale du triphényl-6,11,12 céto-5,12 dihydro-5,12 naphtacène (triphenylnaphtacénone), III. — Le passage de cette naphtacénone III au rubrène, I, par phénylation est assez malaisé. Le phényllithium agissant en tube scellé provoque l'énolisation de la cétone accompagnée d'une coloration bleue intense identique à celle qu'à observée Rütimeyer en faisant agir la potasse méthylique sur la diphenyl-6,12 naphtacénone (37).

Avec le bromure de phénymagnésium dans le tétrahydrofurane, le phénomène d'énonolisation intervient aussi : la solution, colorée en vert, jaunit en surface. On obtient cependant le rubrène, I, avec d'assez bons rendements ; l'identification a été faite avec un échantillon authentique (41). En opérant avec précautions, on a pu isoler un produit blanc intermédiaire auquel revient la formule II du monoquinol tétraphénolé. Ce corps se transforme très facilement en rubrène, I, sous l'influence de traces d'acide ou par chauffage de la même manière que le chloro-5 tétraphénol-5,6,11,12 dihydro-5,12 naphtacène ou chlorhydrate de

rubrène (42) (43). Les spectres d'absorption de ces deux composés sont d'ailleurs très voisins et de la même famille que ceux des diquinols déjà étudiés, IX et XII (fig. 4).

L'hydrogénéation de la cétone III au moyen de AlLiH_4 dans le tétrahydrofurane n'a pas permis d'isoler le monoquinol intermédiaire V. Il se fait directement, mais avec un rendement médiocre, du triphényl-naph'tacène, IV.

La présence d'un proton en antio par rapport au carbonyle confère à la triphénylnaphtacénone, III, la possibilité de s'isomériser en hydroxy-triphénylnaphtacène, VI, comme cela a déjà été signalé. Les anthrones (31) et les naphtacénones simples (32), monophénylée ou diphenylée (37), présentent toutes une tautométrie analogue. Cependant, dans le cas de la naphtacénone triphénylée, III, l'énolisation est plus difficile à réaliser : la potasse alcoolique et l'anhydride acétique en milieu pyridinique sont sans action. L'isomérisation a lieu, nous l'avons vu précédemment, avec le phényllithium et avec le bromure de phénylmagnésium. Elle se produit également sous l'action d'une base très forte, l'hydroxyde de triméthylbenzylammonium en solution alcoolique à l'ébullition : on observe alors une coloration verte.

D'après certains antécédents, en particulier celui des mésarylanthrones (44), il était à prévoir que la naphtacénone III s'autoxyderait dans les conditions où elle s'énilise. C'est effectivement ce qui a lieu par barbotage d'oxygène en présence d'hydroxyde de triméthylbenzylammonium ; toutefois il ne se forme pas d'hydroperoxyde mais l'hydroxynaphtacénone X. Des résultats semblables d'obtention de quinol à la place d'hydroperoxyde ont déjà été signalés en série anthracénique (44) (45) (46) ; il résulterait simplement d'une décomposition de l'hydroperoxyde.

On doit souligner ces difficultés d'énolisation et d'autoxydation, bien plus grandes dans le cas de la cétone III que dans celui de la phénylanthrone. Deux facteurs semblent intervenir : a) le fort encombrement autour des mésosommets doit gêner l'approche des bases ; il nécessite que celles-ci soient très fortes ; b) la grande tendance générale qu'ont les dérivés naphtacéniques à rester sous la forme dihydro va à l'encontre de l'énolisation. On sait par exemple que le méthyl-5 naphtacène est en équilibre avec le méthylène dihydronaphtacène (47) (48).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Produits d'isomérisation du photooxyde de rubrène.

Hydroperoxy-5 o-phénylène-11,12 triphényl-5,6,12 dihydro-5,12 naphtacène, XVII, $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}_2$. — Préparation. — Cf. Enderlin (1). $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, prismes incolores, $F_{\text{dec}} : 210^\circ$.

Spectre U-V. (alcool) (fig. 1) : λ_m m μ (log ε) : 248 (4,70), 328 (4,20), 330 (4,20), 351 (4,26).

Propriétés. — Réduction en *o*-phénylène-11,12 triphényl-5,6,12 dihydro-5,12 naphtacène ou pseudorubrène, XVIII. — A une suspension de 9 mg d'hydroperoxyde XVII dans 0,7 cm³ de méthanol, on a ajouté 5 mg de BH₃K et abandonné 30 minutes à température ambiante. Puis on a hydrolysé, essoré le précipité blanc formé et on l'a lavé. On avait 7 mg de produit, F_{inst} : 276°, identifié avec un échantillon authentique de pseudorubrène XVIII (6). Rdt : environ 80 p. 100.

Essais de réduction en hydroxy-5 *o*-phénylène-11,12 triphényl-5,6,12 dihydro-5,12 naphtacène, XV. — Des essais de réduction de l'hydroperoxyde XVII en quinol XV ont été tentés avec SO₃Na₂, IK en milieu cétique, SO₄Fe, mais n'ont pas donné de résultats.

Endooxy-5,12 phénoxy-5 triphényl-6,11,12 dihydro-5,12 naphtacène ou isooxyde de rubrène, XI, C₄₂H₂₈O₂. — Préparation. — Cf. Dufraisse et Badoche (12).

Propriétés. — Réduction en triphényle 6,11,12, naphtacène, IV. — Elle avait été réalisée par Dufraisse et Badoche au moyen du mélange IMgCH₃/magnésium (16) (17). Nous avons vérifié qu'en faisant agir AlLiH₄ sur l'isooxyde XI en solution dans le tétrahydrofurane anhydre on obtenait également du triphénylnaphtacène, IV, qui a été identifié avec un échantillon authentique (16).

Phénoxy-5 triphényl-6,11,12 naphtacène, VII, C₄₂H₂₈O. — Préparation. — Le mode opératoire de Badger (15) a été légèrement modifié. 200 mg d'isooxyde (solvaté) ont été dissous dans 25 cm³ d'acide acétique. On dispose par ailleurs de 2 g de fer réduit préparé à partir d'oxalate ferreux. Une première portion de 0,5 g est ajoutée à la solution qui est maintenue à 100° et agitée. Le reste du fer, conservé à l'abri de l'air, est ajouté par petites portions. La solution se colore d'abord en rouge, puis un dépôt gris se forme. Une fois l'addition terminée, on verse le mélange dans 300 cm³ d'eau, sépare le précipité, le lave à l'eau et le sèche. Puis on extrait par environ 20 cm³ de benzène bouillant ; la liqueur concentrée laisse déposer des cristaux rouges. On recristallise dans du cyclohexane ; on a ainsi 83 mg de produit, F_{inst} : 334°. Les liqueurs mères et liqueurs de lavage fournissent par chromatographie sur alumine 12 mg de produit, F_{inst} : 325°. Rendement global : environ 55 p. 100. On recueille à côté 32 mg de produit jaune, mélange des naphtacénones III, X et XVI. Le produit fondant à 334° a été purifié par une chromatographie suivie d'une recristallisation dans le benzène.

C₄₂H₂₈O, cristaux orangé rouge, F_{inst} : 336°-337° [Badger : 325° (15)].

Propriétés. — Soluble dans le benzène, peu soluble dans l'éther et l'acide acétique. Solutions orangées à forte fluorescence jaune-orangé.

Réduction entriphényl-6,11,12 naphtacène, IV. — L'isooxyde XI étant réduit en triphénylnaphtacène, IV, par le mélange $\text{IMgCH}_3/\text{magnésium}$ (16), il devait en être de même avec le phénoxytriphénylnaphtacène, VII. On a fait réagir 98 mg de magnésium sur 244 mg de ICH_3 dans 1 cm³ d'éther anhydre et on a ajouté 40 mg de phénoxytriphénylnaphtacène, VII. La suspension a été agitée pendant 4 heures ; sa couleur a varié avant de se fixer au rouge brique. Après traitement, le produit qui sentait fortement le phénol a été chromatographié sur alumine. On a recueilli 27,5 mg de cristaux jaune-orangé fondant d'abord à $F : 175^\circ-176^\circ$ puis, après resolidification, à $F : 235^\circ-236^\circ$, et identifiés avec un échantillon authentique de triphénylnaphtacène, IV (16). Ainsi les deux étapes de la réduction de l'isooxyde XI ont été mises en évidence : $\text{XI} \rightarrow \text{VII}$ et $\text{VII} \rightarrow \text{IV}$.

II. Naphtacénones et produits dérivés.

o-phénylène-11,12 diphenyl-6,12 céto-5 dihydro-5,12 naphtacène, XVI, $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}$. — Préparations. — 1) Hydrolyse de l'isooxyde XI par SO_3H_2 . — Cf. Badger et coll. (15). En utilisant le benzène comme solvant on obtient un solvate à une molécule, stable jusqu'à 120°.

$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, prismes massifs jaune pâle, $F_{\text{desolv}} : 182^\circ-184^\circ$ avec bouillonnement et resolidification. Perte de poids à 140° : 14,5 p. 100 ; théorie : 14,2 p. 100.

Anal. : $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}$: Calc. p. 100 : C, 91,94; H, 5,14. — Tr. : C, 91,6; H, 5,0.

Avec l'éther on a également un solvate : bâtonnets jaune pâle, $F_{\text{desolv}} : 224^\circ-226^\circ$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}$, tablettes pseudohexagonales jaunes, $F_{\text{inst}} : 244^\circ-245^\circ$ [Badger : 244° (15)].

Anal. : $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}$: Calc. p. 100 : C, 91,88; H, 4,71. — Tr. : C, 91,6; H, 4,7.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 5); $\lambda_n \text{ m}\mu (\log \epsilon) : 242 (4,71), 294 (4,24), 307 (4,22), 321 (4,20), 333 (4,13), 394 (3,81)$.

2) Décomposition thermique de l'hydroperoxyde d'Enderlin, XVII. — 125 mg d'hydroperoxyde XVII (solvate) ont été chauffés dans un bain métallique à 200° sous le vide d'une chute à mercure. Les produits volatils de la décomposition ont été recueillis dans un condenseur à neige carbonique ; en amorçant avec des germes de phénol cristallisés il s'est formé des cristaux jaunâtres qu'on a dissous dans 5 cm³ d'eau distillée. Le tribromophénol précipité, lavé et séché (49) pesait 50,7 mg. Ce qui correspondait à 78 p. 100 de la quantité théorique de phénol.

La résine jaune, non volatile, a été chromatographiée sur alumine : on a ainsi isolé 60 mg de phénylènenaphtacénone, XVI!, F_{inst} : 244°-245°, identifiée par l'épreuve du mélange et le spectre d'absorption avec un échantillon préparé par la première méthode.

Anal. : $C_{36}H_{22}O$: Calc. p. 100 : C, 91,88 ; H, 4,71. — Tr. : C, 92,0 ; H, 4,7.

Propriétés. — Solubles dans le benzène (solvate) et le tétrahydrofurane ; peu soluble dans l'éther (solvate). Solutions jaunes à faible fluorescence verte en lumière U.-V. Halochromie vert foncé intense dans SO_4H_2 .

Hydroxy-5-o-phénylène-11,12 triphényl-5,6,12 dihydro-5,12 naphtacène, XV, $C_{42}H_{28}O$. — **Préparation.** — A une solution de 200 mg de phénylènenaphtacénone XVI (solvatée) dans le minimum d'éther anhydre, on ajoute 2 cm³ d'une solution 0,6 N de phényllithium dans l'éther. Il apparaît une coloration orangée qui vire au vert foncé intense ; on abandonne quelque temps à température ambiante, puis chauffe au reflux pendant 45 minutes. Après traitement, on recueille 116 mg (58 p. 100) de produit, F : 280°. En recristallisant dans le benzène il se fait un solvate à une molécule.

$C_{42}H_{28}O \cdot C_6H_6$, rectangles à coins coupés incolores, F_{desolv} : 208°-210°. Perte de poids à 130° : 12,3 p. 100 ; théorie : 12,5 p. 100.

$C_{42}H_{28}O$, tablettes pseudohexagonales incolores, F_{inst} : 305°-306°.

Anal. : $C_{42}H_{28}O$: Calc. p. 100 : C, 91,94 ; H, 5,14. — Tr. : C, 91,8 ; H, 5,0.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 2) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 250 (4,71), 315 (4,07), 328 (4,21), 339 (4,11), 355 (4,21).

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate) ; peu soluble dans l'éther. Coloration violette par pyrolyse [Cf. pyrolyse du pseudorubrène, XVIII (7)].

Cyclisation en *bis*-phénylène-5,6,11,12 diphényl-5,12 dihydro-5,12 naphtacène, XIV. — Une solution de 6 mg du quinol XV dans 5 cm³ d'acide acétique a été chauffée au reflux pendant 1 heure ; il est apparu une fluorescence bleu-violet intense. Après traitement, le produit blanc obtenu a été purifié par chromatographie sur alumine ; on a ainsi isolé 4 mg de petits cristaux carrés, F_{inst} 427°-428°, identifiés avec un échantillon authentique du produit *bis*-phénylénique XIV (3).

Spectre U.-V. (chloroforme) (fig. 6) ; λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 262 (4,54), 350 (4,12), 366 (4,34), 380 (4,35).

Hydroxy-5 o-phénylène-11,12 diphenyl-6,12 dihydro-5,12 naphtacène, XX, $C_{36}H_{24}O$. — Préparation. — A une solution de 137 mg de phénylénenaphtacénone XVI (solvatée) dans 6,5 cm³ de tétrahydrofurane anhydre, on ajoute 220 mg de AlLiH₄; il apparaît une teinte violet clair. On abandonne 3 heures à l'abri de l'air puis hydrolyse. Après traitement on obtient 102 mg d'un produit blanc, F_{inst} : 277°. Rdt : 85 p. 100. Après deux recristallisations dans le benzène, on a un produit très pur, non solvaté.

$C_{36}H_{24}O$, rectangles allongés incolores, F_{inst} : 281°-282°.

Anal. : $C_{36}H_{24}O$: Calc. p. 100 : C, 91,49 ; H, 5,12. — Tr. : C, 91,4 ; H, 5,2.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 2) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 248 (4,66), 272 (3,97), 312 (4,08), 323 (4,23), 342 (4,18).

Propriétés. — Soluble dans le benzène ; peu soluble dans l'éther. Coloration violette par pyrolyse.

Bis-phénylène-5,6,11,12 phényl-12 dihydro-5,12 naphtacène, XIX, $C_{36}H_{22}$. — Préparation. — Une solution de 105 mg du quinol XX dans 25 cm³ d'acide acétique contenant 0,2 cm³ de SO₄H₂ est chauffée au reflux pendant 6 heures. Il apparaît une fluorescence bleu-violet. Après traitement, le produit blanc obtenu est purifié par chromatographie sur alumine : la bande incolore et fluorescente est entraînée au cyclohexane. On obtient 33 mg de produit, F_{inst} : 331°-332°. Rdt : 33 p. 100. Par recristallisation dans le benzène on obtient l'hydrocarbure très pur.

$C_{36}H_{22}$, prismes incolores à fluorescence bleu-violet en lumière U.-V., F_{inst} : 334°-335°.

Anal. : $C_{36}H_{22}$: Calc. p. 100 : C, 95,12 ; H, 4,88. — Tr. : C, 95,0 ; H, 5,1.

Spectre U.-V. (chloroforme) (fig. 6) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 254 (4,62), 343 (4,20), 360 (4,44), 378 (4,46).

Propriétés. — Peu soluble dans le benzène et le chloroforme ; très peu soluble dans l'éther. Solutions fortement fluorescentes en bleu-violet. Coloration bleue par pyrolyse.

Hydroxy-12 triphényl-6,11,12 céto-5 dihydro-5,12 naphtacène, X, $C_{36}H_{24}O_2$. — Préparations. — 1) Oxydation du phénoxy 5 triphényl-6,11,12 naphtacène, VII [Cf. Badger et coll. (15)].

2) Hydrolyse de l'isooxyde XI. — 1,4 g d'isooxyde XI (solvaté) est dissous dans un mélange de 300 cm³ d'acide acétique et 45 cm³ d'eau distillée. Il faut utiliser de l'acide hydraté car avec l'acide acétique pur on obtient un mélange d'hydroxynaphtacénone X (75 à 85 p. 100) et de phénylénenaphtacénone XVI (15 à 25 p. 100). On chauffe au reflux pen-

dant 20 à 25 minutes : la solution se colore en jaune. Puis on ajoute de l'eau jusqu'à début de persistance du trouble ; au refroidissement la cétone cristallise en bâtonnets jaune clair. On essore les cristaux, les lave, les rince à l'alcool et les sèche ; on obtient 892 mg de produit qui fond à F_{inst} : 281°. Après recristallisation dans le benzène on a 615 mg de produit, F_{inst} : 296°-297°. Rdt : environ 60 p. 100. Après deux nouvelles recristallisations dans le benzène on a un produit très pur, non solvaté.

$C_{36}H_{24}O_2$, bâtonnets jaune très clair. F_{inst} : 299°-300° [Badger : 281°-284° (15)].

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 5) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 232 (4,67), 278 (4,48), 308 (4,03), 320 (4,04), 368 (3,60).

3) Oxydation du triphényl-6,11,12 naphtacène, IV. — Une solution de 21 mg de triphénynaphtacène IV dans 3 cm³ de benzène a été chauffée 90 minutes au reflux avec 2 cm³ d'une solution aqueuse à 18 p. 100 de NO_3H (51). Après traitement on a isolé 8 mg de produit jaune très pâle, F_{inst} : 286°, identifié avec un échantillon de cétone préparée par la méthode précédente.

Propriétés. — Soluble dans le benzène et le tétrahydrofurane ; peu soluble dans l'éther et l'acide acétique. Solutions jaune clair. Halo-chromie vert foncé intense dans SO_4H_2 .

Cyclisation en phénylénediphénynaphtacénone XVI. — 3 mg d'hydroxynaphtacénone X ont été dissous dans 2 cm³ d'acide acétique contenant 7,5 p. 100 de SO_4H_2 et la solution a été chauffée au reflux pendant 30 minutes. Après traitement, on a recueilli environ 3 mg d'un produit jaune ayant un double point de fusion, F_{inst} : 182° et 240°. Rendement de l'ordre de 80-90 p. 100. Recristallisé dans le benzène le produit a été identifié avec un échantillon de phénylénenaphtacénone XVI préparée par hydrolyse de l'isoxyde XI par SO_4H_2 .

Dihydroxy-5,12 triphényl-6,11,12 dihydro-5,12 naphtacène, IX, $C_{36}H_{26}O_2$. — Préparation. — A une solution de 333 mg d'hydroxynaphtacénone X dans 15 cm³ de tétrahydrofurane anhydre, on ajoute 500 mg de $AlLiH_4$. Il se forme un complexe blanc ; on abandonne 30 minutes ; après traitement on obtient un produit souillé de traces du triphénynaphtacène, IV ; on l'en débarrasse par lavages. On a ainsi 305 mg (90 p. 100) de diquinol IX, F_{inst} : 251°. Par recristallisation dans le benzène il se forme un solvate probablement à une molécule.

$C_{36}H_{26}O_2 \cdot C_6H_6$, bâtonnets incolores, F_{desolv} : 180°-182°. Perte de poids à 110° : 17 p. 100 ; théorie : 13,7 p. 100. Avec le tétrahydrofurane il se fait aussi un solvate : cristaux allongés incolores, F_{inst} : 178°-180°.

$C_{36}H_{26}O_2$, losanges incolores, F_{inst} : 256°-257°.

Anal. : C₃₆H₂₆O₂ : Calc. p. 100 : C, 88,13 ; H, 5,34. — Tr. : C, 88,0 ; H, 5,4.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 3) : λ_m m μ (log ε) : 241 (4,84), 275 (3,82), 285 (3,93), 295 (3,99).

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate) et le tétrahydrofurane (solvate) ; peu soluble dans l'éther. Halochromie violet brun dans SO₄H₂. Coloration brune avec IK en milieu acétique. Coloration jaune et fluorescence verte du triphénylnaphtacène, IV, avec TiCl₃ en milieu acétique. Coloration violette par pyrolyse.

Déshydratation en hydrocarbure violet, VIII. — Une solution de 10 mg de diquinol IX dans 1 cm³ de benzène a été agitée pendant 10 minutes avec 0,05 cm³ de SO₄H₂ concentré. Il est apparu une coloration violette intense. Après traitement on a recueilli 4 mg de produit violet, F_{inst} : 270°, identifié avec un échantillon authentique de diphenyl-phénylénenaphtacène, VIII (40).

Déshydratation par l'acide acétique. — Chauffé au reflux dans de l'acide acétique hydraté à 15 p. 100, le diquinol IX a donné un produit blanc non identifié, F_{inst} : 245°-246°, séparé par chromatographie sur alumine de l'hydrocarbure violet VIII qui le souillait. La faible quantité obtenue n'a pas permis d'en faire l'analyse. Le spectre d'absorption indiquait une structure du type pseudorubrène. Si on chauffait ce produit dans de l'acide acétique contenant une trace de SO₄H₂, il apparaissait une fluorescence bleu-violet.

Triphényl-6,11,12 céto-5,12 naphtacène, III, C₃₆H₂₄O. —

Préparation. — 95 mg de phénoxytriphenylnaphtacène, VIII, sont dissous dans 50 cm³ d'acide acétique contenant 0,5 cm³ de ClH concentré. On maintient au reflux pendant 40 minutes : la coloration diminue et la fluorescence disparaît. Lorsque la solution est froide on précipite par addition d'eau et extrait au benzène. Après traitement, on chromatographie sur alumine pour entraîner au cyclohexane les traces de produit de départ n'ayant pas réagi et les traces d'hydrocarbure violet, VIII, formé. La bande jaune de naphtacénone III passe avec un mélange cyclohexane 60 p. 100-benzène 40 p. 100. On obtient 69 mg de cristaux jaune pâle, F_{inst} : 196°-197°. Rdt : 85 p. 100. Par recristallisation dans le benzène il se forme un solvate à une molécule.

C₃₆H₂₄O.C₆H₆, aiguilles jaune très pâle, F_{desolv} : 180°-182°. Perte de poids à 120° : 15 p. 100 ; théorie : 14,3 p. 100.

C₃₆H₂₄O, losanges jaune pâle, F_{inst} : 197°-198°.

Anal. : C₃₆H₂₄O : Calc. p. 100 : C, 91,49 ; H, 5,12. — Tr. : C, 91,5 ; H, 5,2.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 5) : λ_m m μ (log ε) : 227 (4,70), 268 (4,36), 305 (4,03), 317 (4,06), 365 (3,60).

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate) et le tétrahydrofurane ; peu soluble dans l'éther. Halochromie rouge violacé dans SO_4H_2 , comparable à celle de la diphenyl-6,12 naphtacénone-5 (37). Halochromie verte avec l'hydroxyde de triméthylbenzylammonium en solution alcoolique à l'ébullition.

Autoxydation en hydroxynaphtacénone X. — Un barbotage d'oxygène a été maintenu pendant 15 heures environ dans une solution de 40 mg de naphtacénone III dans 10 cm³ d'éther contenant 3 cm³ d'une solution alcoolique d'hydroxyde de triméthylbenzylammonium. Il s'est formé un précipité jaune très pâle ; après traitement on a recueilli 24 mg (68 p. 100) de produit jaune clair cristallisé en petits bâtonnets, F_{inst} : 292°-293°, identifié avec un échantillon d'hydroxynaphtacénone X.

Réduction en triphénynaphtacène IV. — 125 mg de AlLiH₄ ont été ajoutés à une solution de 69 mg de naphtacénone III dans 3,5 cm³ de tétrahydrofurane anhydre ; il est apparu une coloration jaune-vert, abandonné 1 heure à l'abri de l'air le mélange réactionnel a été ensuite hydrolysé. Après traitement, on obtenait une résine jaune-orangé qu'il a fallu chromatographier sur alumine. On a isolé : 12 mg de triphénynaphtacène, IV, F_{inst} : 232°, identifié avec un échantillon de ce produit préparé par réduction de l'isoxyde XI, et une faible quantité d'un composé incolore fondant vers 200° en se colorant en orangé. Le spectre U.-V. indiquait une structure dihydronaphtacénique ; il s'agissait vraisemblablement du diquinol triphényle V.

Phénylation en rubrène I. — On avait préparé une solution de bromure de phénylmagnésium dans le tétrahydrofurane anhydre. On l'a fait réagir sur une solution de 3 mg de naphtacénone III dans 0,1 cm³ de tétrahydrofurane ; il est apparu une coloration brun-vert. On a chauffé 2 heures au reflux puis hydrolysé en présence de ClH. Après traitement et concentration, on obtenait 2 mg de cristaux rouge-orangé, F_{inst} 323°-324°, identifiés avec un échantillon authentique de rubrène, I (41).

Hydroxy-5 téraphényl-5,6,11,12 dihydro-5,12 naphtacène, II, $C_{42}H_{30}O$. — **Préparation.** — On fait réagir 27 mg de magnésium sur 140 à 150 mg de bromobenzène dans 0,7 cm³ de tétrahydrofurane anhydre. On ajoute une solution de 11 mg de naphtacénone III dans le minimum de tétrahydrofurane ; il apparaît une coloration verte qui vire à l'orange. On chauffe au reflux 2 à 3 heures. Après traitement en l'absence de toute trace d'acide et concentration sans chauffage, on obtient 6 mg d'un composé blanc, F_{inst} : 217°-218° (en donnant une tache rouge sur le bloc); rdt : 54 p. 100. Les produits résultant de plusieurs opérations ont été réunis et recristallisés dans un mélange

benzène-éther. Le produit pur, instable à la chaleur, n'a pu être convenablement séché.

$C_{42}H_{30}O$, prismes obliques incolores, F_{inst} : 219°-220°.

Anal. : $C_{42}H_{30}O$: Calc. p. 100 : C, 91,60 ; H, 5,49. — Tr. : C, 91,3 ; H, 5,9.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 4) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 241 (4,86), 273 (3,86), 301 (4,04).

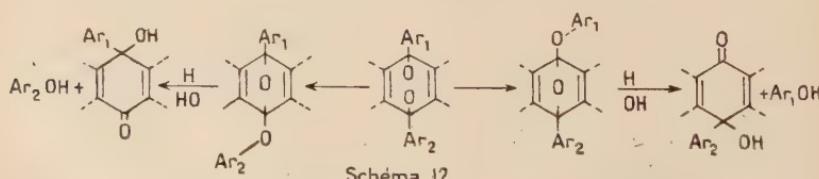
Propriétés. — Soluble dans le benzène et le tétrahydrofurane ; peu soluble dans l'éther. Coloration rouge avec les acides et par pyrolyse.

CHAPITRE II

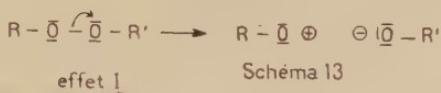
Isomérisation du photooxyde d'un rubrène tétraméthoxylé. Réarrangements des rubrènes méthoxylés.

Pour un naphtacène dont les substituants des mésosommets sont différents, les effets inducteurs peuvent avoir une influence marquée sur les isomérisations étudiées précédemment ; c'est pourquoi le chapitre II est relatif à un rubrène méthoxylé. On a choisi le composé tétraméthoxylé XXXI qui a l'avantage de se former seul par réaction rubréniique (52).

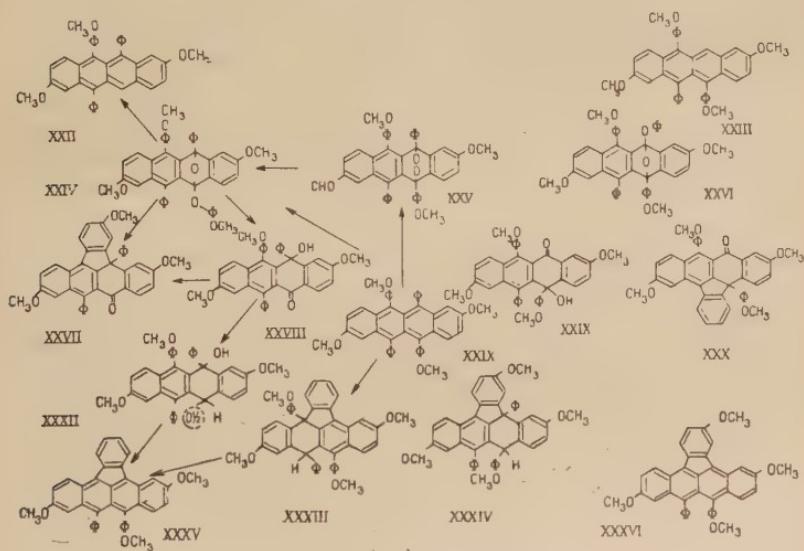
I. Isomérisation du photooxyde de rubrène tétraméthoxylé, XXV. Naphtacénones dérivant de l'isoxyde (53). — Au lieu d'une molécule à deux axes de symétrie comme celle du rubrène, I, on peut envisager le cas d'un naphtacène dont les deux mésosommets d'un même noyau portent des substituants différents. Théoriquement deux isoxydes sont possibles à partir du photooxyde suivant le mécanisme proposé par Badger (15) (schéma 12). Et on peut déterminer les structures de ces isomères puisqu'ils donnent par hydrolyse des naphtacénones différentes.



Si le mécanisme d'isomérisation est celui qu'on suppose, les effets inducteurs des aryles Ar_1 et Ar_2 doivent orienter le réarrangement vers l'un ou l'autre des deux isooxydes possibles. Cette influence du champ inducteur sur la liaison O—O a déjà été signalée à propos de certains peroxydes pour lesquels un mécanisme de dégradation par « clivage hétérolytique » a été proposé (54) (55) (schéma 13). C'est ce que nous avons voulu vérifier avec les photooxydes.



Afin de rester dans un cas relativement simple, nous avons choisi un composé centro-symétrique, le *bis-p*-méthoxyphényl-5,11 diphényl-6,12 diméthoxy-2,8 naphtacène, XXXI (52). Pour plus de simplicité ce corps sera appelé rubrène tétraméthoxylé.



1) *L'isooxyde, XXIV, de rubrène tétraméthoxylé.* — Il ne se fait qu'un seul des deux isooxydes théoriquement possibles. C'est XXIV, et à aucun moment on n'a pu déceler de traces de son isomère XXVI.

Par analogie avec l'isooxyde de rubrène, XI (12), l'isooxyde tétraméthoxylé, XXIV, peut s'obtenir en faisant agir à froid l'iodeur de magnésium sur le photooxyde, XXV, décrit par Valls (56). Il faut opérer à 0° , et si la durée de réaction excède 10 minutes, la résinification devient importante ; dans les conditions optima, on n'obtient que

45 p. 100 d'isooxyde XXIV. Mais la séparation chromatographique des résines fournit un fort pourcentage de naphtacénone hydroxylée XXVIII, celle qui provient de l'isooxyde XXIV ainsi que l'ont prouvé sa composition centésimale et l'identification avec un échantillon préparé effectivement par hydrolyse de l'isooxyde XXIV.

Ces faits expliquent les difficultés signalées par Enderlin (57) lorsqu'il a effectué la réaction analogue sur le photooxyde de *bis p-tolyl-5,11-diphényl-6,12 naphtacène*. Cet auteur a observé la formation d'un produit jaune de dégradation ; il est logique de penser qu'il s'agissait de la naphtacénone d'hydrolyse de l'isooxyde.

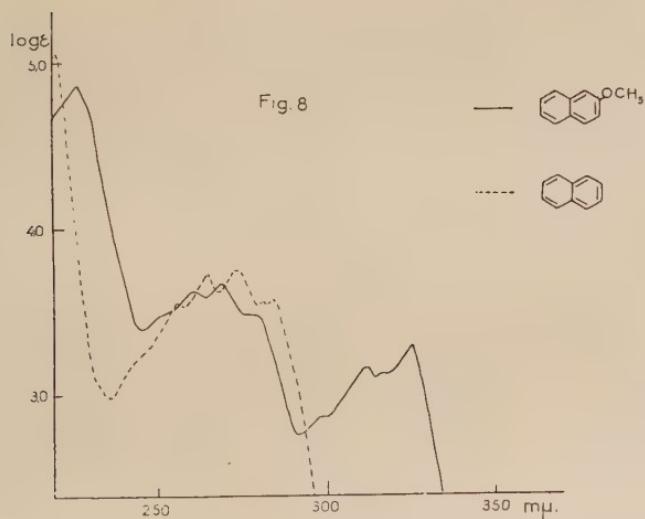
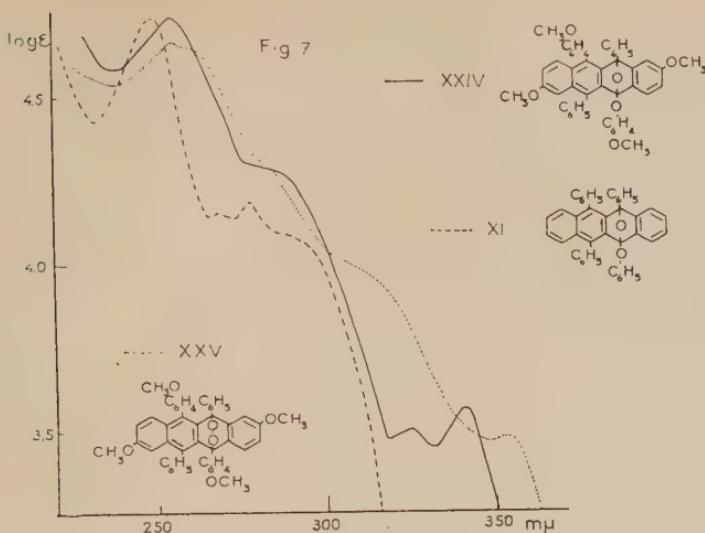
Nous avons vu précédemment que dans le cas du rubrène non substitué, I, les acides isomérisent le photooxyde, XIII, en hydroperoxyde cyclisé XVII (1) (chap. premier). Avec le photooxyde, XXV, de rubrène tétraméthoxylé il en est autrement ; l'enchaînement peroxydique n'est pas conservé : il se fait l'isooxyde XXIV en mélange avec ses cétones d'hydrolyse, XXVII et XXVIII. En particulier, par agitation à froid avec de l'acide acétique, on obtient l'isooxyde XXIV avec un rendement acceptable. Dans les mêmes conditions, le photooxyde de rubrène simple, XIII, ne se transforme pas, tandis qu'à l'ébullition il donne l'hydroperoxyde XVII mélangé à sa cétone de dégradation XVI.

Il était alors logique d'essayer de photooxyder le rubrène tétraméthoxylé XXXI en milieu acide. Le résultat escompté a été atteint : la photooxydation d'une solution acétique du rubrène XXXI donne directement l'isooxyde XXIV avec des rendements de l'ordre de 70 p. 100.

Soulignons au passage cette différence essentielle de comportement des deux photooxydes, simple, XIII, et méthoxylé, XXV, vis-à-vis des acides. Dans le cas du photooxyde, XIII, de rubrène, les protons ne donnent pas la même isomérisation que les acides de Lewis, ils ne détruisent pas l'enchaînement peroxydique. Dans le cas présent, acides de Lewis et protons agissent de la même façon en coupant la liaison O — O.

L'isooxyde tétraméthoxylé, XXIV, a un spectre d'absorption voisin de celui de l'isooxyde ordinaire, XI (fig. 7) ; il présente des bandes supplémentaires vraisemblablement dues au groupe méthoxyle fixé sur la partie naphtalénique du squelette (58). Le spectre du méthoxy-2 naphtalène présente la même différence par rapport au spectre du naphtalène (fig. 8).

2) *Naphtacénones triméthoxylées. Structure de l'isooxyde XXIV de rubrène tétraméthoxylé.* — La formule XXIV attribuée à l'isooxyde obtenu a été déterminée de façon catégorique par les compositions de ses produits d'hydrolyse et de réduction. Les réactions ont été cal-



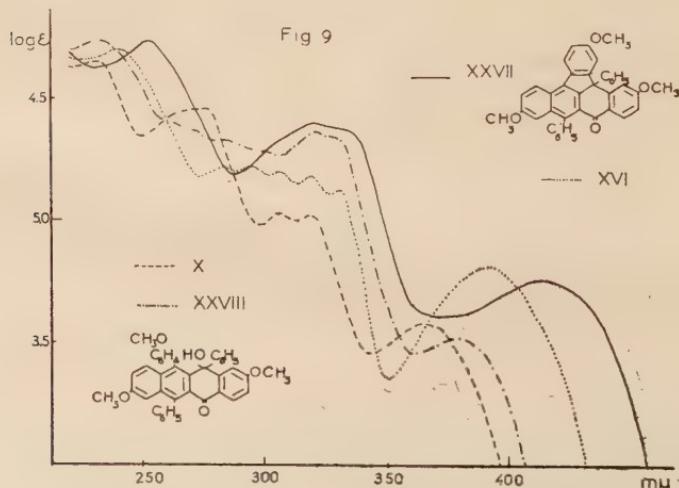
quées sur celles qui ont été effectuées dans la série de rubrène simple, I (chapitre premier).

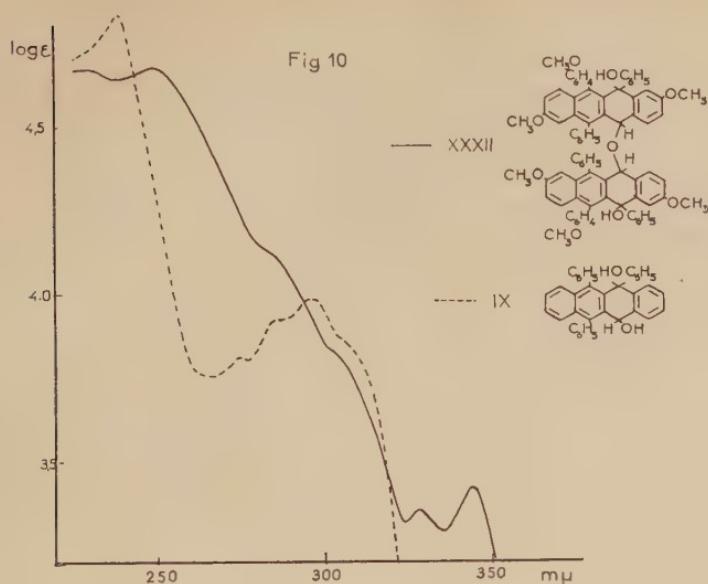
La réduction totale par AlLiH_4 dans le tétrahydrofurane anhydre conduit à un triphénylnaphtacène méthoxylé. La composition centésimale correspond au corps triméthoxylé XXII, $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_3$, sans possibilité de confusion avec le composé tétraméthoxylé XXIII, $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_4$.

Ce produit triméthoxylé XXII est très semblable au triphénynaphthalène, IV (16). Son spectre d'absorption (fig. 13) présente par rapport à celui de ce dernier les mêmes différences que le spectre du rubrène tétraméthoxylé, XXXI, par rapport à celui du rubrène, I (58) : entre le pic dans l'ultra-violet et les bandes du visible apparaît un groupe de sommets secondaires dû à la présence de méthoxyles en position β sur le squelette naphtacénique.

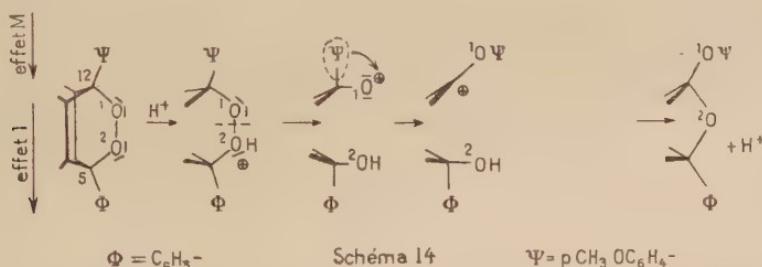
Conduite en milieu acide faible (acide acétique avec 15 p. 100 d'eau), l'hydrolyse de l'isooxyde XXIV donne la naphtacénone non cyclisée. L'analyse indique que ce produit renferme cinq atomes d'oxygène et un d'hydrogène mobile ; c'est donc l'hydroxynaphtacénone triméthoxylée XXVIII. C'est un produit jaune pâle dont le spectre d'absorption ressemble, avec un effet bathochrome (fig. 9), à celui de l'hydroxynaphtacénone simple, X. Comme celle-ci, il donne une halochromie vert foncé avec l'acide sulfurique.

Cette halochromie est en réalité celle de la phénylénenaphtacénone, XXVII, formée instantanément par cyclisation aux dépens de l'hydroxyle. Ce dernier corps peut d'ailleurs être préparé régulièrement en chauffant au reflux dans de l'acide acétique contenant 4 p. 100 d'acide sulfurique l'hydroxynaphtacénone, XXVIII. Il va sans dire qu'on l'obtient directement et exclusivement si l'on conduit l'hydrolyse de l'isooxyde XXIV dans le même milieu acide fort. L'analyse attribue à ce produit la formule XXVII, $C_{39}H_{28}O_4$, qui ne contient que quatre atomes d'oxygène, écartant la formule XXX qui en possède cinq ; le spectre d'absorption confirme qu'il s'agit d'une cétone cyclisée (fig. 9).





3) *Orientation de l'isomérisation du photooxyde de rubrène tétraméthoxylé XXV.* — Deux faits importants ressortent des résultats précédents : *a*) dans le cas du rubrène simple, I, les acides isomérisent le photooxyde en hydroperoxyde, XVII (1) (schéma 1, chapitre premier). Dans le cas du rubrène tétraméthoxylé, XXXI, les acides brisent l'enchaînement peroxydique du photooxyde et donnent l'isoxyde (schéma 14) ; *b*) sur les deux isoxydes théoriquement possibles un seul se fait : XXIV.



Pour que l'isoxyde qui se forme, XXIV, porte un reste *p*-méthoxyphényle, et non un simple phénoxyle comme le porterait XXVI, il faut qu'au cours du réarrangement ce soit le *p*-méthoxyphényle qui migre (schéma 14). Cela impose que l'oxygène insaturné en doublets, cause de cette migration, soit l'oxygène 1 situé du côté du *p*-méthoxyphényle ; l'autre oxygène, 2, celui qui est du côté du phényle, formant le complexe oxonium avec le proton ou l'acide de Lewis.

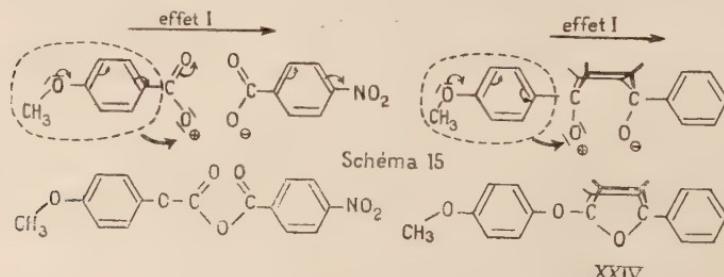
En effet, à cause de la mésomérie entre la forme aromatique et la forme quinonique du *p*-méthoxyphényle, il existe un moment dipolaire repoussant les électrons suivant la direction mésosommet 12 vers mésosommet 5. C'est un « effet mésomère relayé par effet inducateur » (30). L'oxygène 2 est donc plus électronégatif que son voisin 1 et c'est sur lui que vont se porter les attaques électrophiles de proton ou d'acide de Lewis ; tandis que 1 va devenir l'oxygène insaturé en doublets.

Nous sommes ici dans le cas du « clivage hétérolytique » (54) (55) signalé à propos de certains peroxydes (schéma 13). Les électrons étant déplacés de l'oxygène 1 vers l'oxygène 2, la liaison entre ces deux atomes se trouve affaiblie et l'état ionique $O_1 \oplus, O_2 \ominus$ favorisé. Ceci est analogue à ce qui peut se passer avec une liaison éthylénique ou quinonique (voir partie II de ce chapitre). La scission du groupe peroxydique se fait alors facilement, sous l'action de réactifs plus faibles que dans le cas du photooxyde de rubrène ordinaire ; c'est ce qui explique la différence de comportement vis-à-vis des acides.

D'autre part, il est déjà bien établi que le groupement *p*-méthoxyphényle migre beaucoup plus facilement que le reste phényle. C'est le cas dans la transposition pinacolique (59) (60) (61) pour laquelle certains auteurs ont chiffré au coefficient 500 le pouvoir migrateur du groupe *p*-méthoxyphényle par rapport à celui du groupe phényle pris comme unité (62). Des résultats analogues ont été observés à propos de l'isomérisation des époxydes (63) (64).

Ces deux circonstances réunies : *a)* formation d'un oxygène à caractère électropositif à proximité d'un reste *p*-méthoxyphényle et *b)* grand pouvoir migrateur de ce même reste, convergent vers la formation d'un isooxyde unique de formule XXIV.

Le résultat obtenu est analogue à celui qui est cité à propos du peroxyde de *p*-méthoxy *p'*-nitrobenzoyle (22) (23). Dans cet exemple l'effet du reste *p*-méthoxyphényle, qui repousse les électrons, se superpose à celui du groupe *p* nitrophényle qui les attire vers lui (schéma 15) : on est très près de l'état ionique pour la liaison —O—O—. On sait que la coupure hétérolytique a lieu dans un solvant polaire, le chlorure de thionyle, et qu'elle est accompagnée d'un réarrangement par migration du phényle méthoxylé ; le produit résultant rappelle l'isooxyde XXIV par sa structure (schéma 15).



II. Réarrangement pseudo du rubrène tétraméthoxylé, XXXI, phénylène diarylnaphtacène dérivant du pseudorubrène, XXXIII (65). — Le réarrangement pseudo à partir du rubrène tétraméthoxylé XXXI peut *a priori* conduire à deux pseudorubrènes, XXXIII et XXXIV. Dufraisse, Etienne et Valls (66) ont montré qu'il ne se faisait qu'un des deux isomères, l'autre n'ayant été aperçu qu'en traces. Ici aussi on est en mesure de déterminer la structure du produit obtenu. En effet, par pyrolyse (7), les pseudorubrènes XXXIII et XXXIV doivent donner respectivement les phénylénenaphhtacènes XXXV et XXXVI, l'aromatisation se faisant par la perte d'anisole ou de benzène, ce qui établit une différence de composition entre ces deux corps. D'autre part, l'un d'eux, XXXV, peut être obtenu par une autre voie : par analogie avec ce qui a été réalisé dans la série du rubrène (chapitre premier), l'hydrogénéation de l'hydroxynaphtacénone XXVIII doit conduire à un diquinol pouvant être déshydraté et cyclisé par l'acide sulfurique en phénylénenaphhtacène triméthoxylé XXXV.

1) Le pseudorubrène tétraméthoxylé, XXXIII. — Valls l'avait préparé en faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution de rubrène XXXI (66) ; nous avons obtenu le même résultat en utilisant l'ancienne technique (6) légèrement modifiée. Le pseudorubrène tétraméthoxylé, XXXIII, présente beaucoup de points communs avec son analogue non substitué, XVIII. Toutefois la fluorescence bleu-violet de ses solutions semble renforcée par la présence des méthoxyles, puisqu'elle est visible même en lumière ordinaire. Le spectre d'absorption est voisin de celui du pseudorubrène, XVIII (fig. 2).

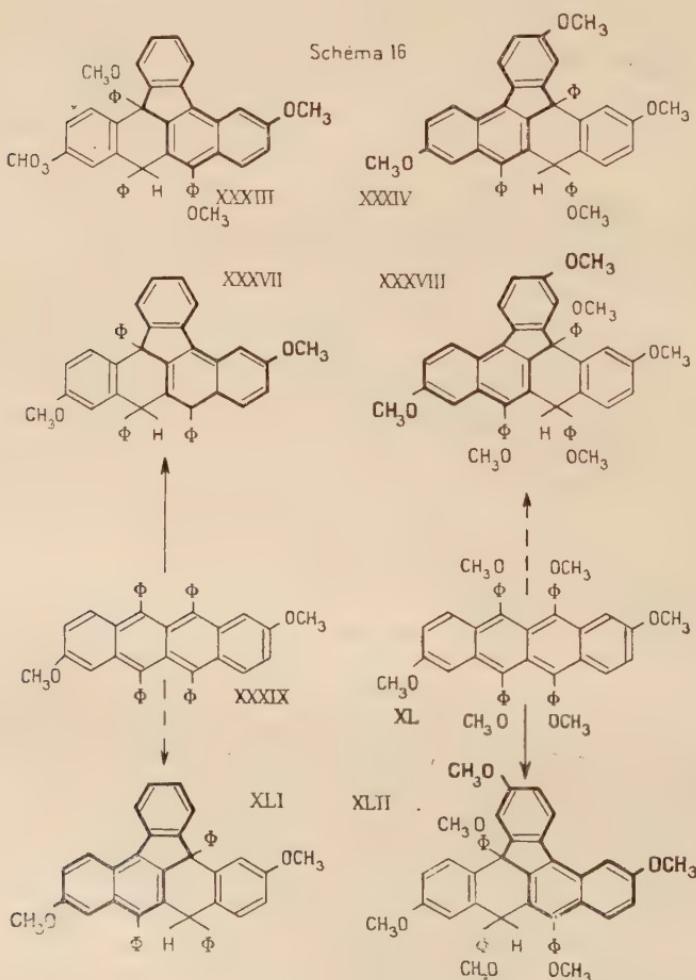
On pouvait supposer que les deux composés isomères XXXIII et XXXIV devaient avoir des spectres d'absorption distincts. Un pseudorubrène, en effet, est à considérer comme un dérivé du benzo-3,4 fluorène. Or, des deux composés XXXIII et XXXIV, le premier ne porte qu'un méthoxyle sur le squelette benzofluorénique alors que le second en porte deux. C'est pourquoi un dérivé méthoxylé de chacun de ces types a été préparé.

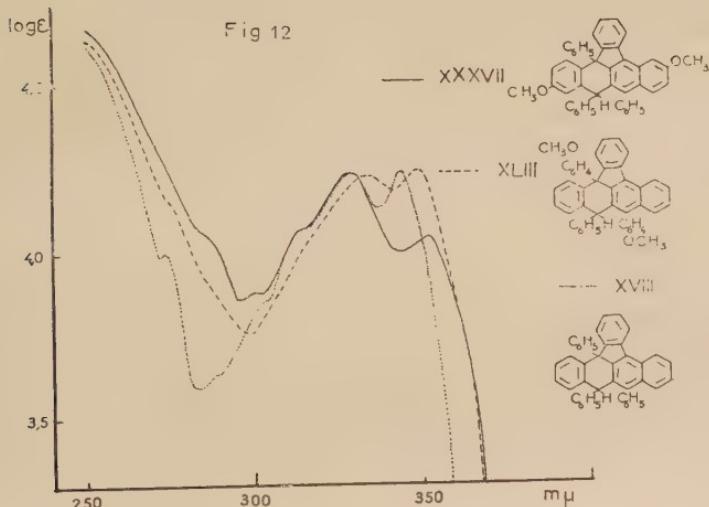
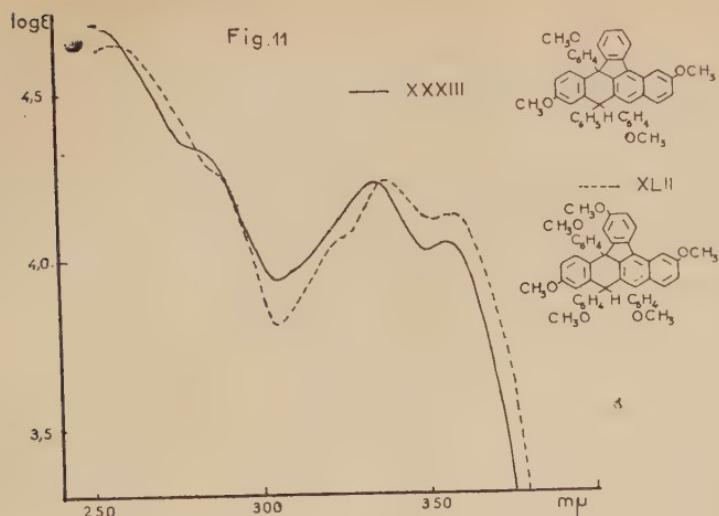
A partir du rubrène diméthoxylé XXXIX (52) deux dérivés pseudo sont *a priori* possibles, XXXVII et XLI, suivant que le carbone sur lequel la cyclisation se fait est en méta ou en para par rapport à un méthoxyle (schéma 16). En fait, il se forme un pseudorubrène unique auquel nous croyons pouvoir attribuer la formule XXXVII (voir § 3). A coup sûr, quelle que soit la formule réelle XXXVII ou XLI, il ne peut avoir qu'un méthoxyle sur son squelette benzofluorénique, et son spectre d'absorption devrait être très voisin de celui du dérivé XXXIII.

A partir du rubrène hexaméthoxylé XL (52), les deux dérivés pseudo possibles sont, pour les mêmes raisons, XXXVIII et XLII (schéma 16). Là aussi il ne se forme qu'un seul pseudorubrène, très probablement

de formule XLII. Mais quelle que soit la formule réelle, XXXVIII ou XLII, il doit y avoir deux méthoxyles sur la partie benzofluorénique ; en conséquence le spectre d'absorption devrait s'apparenter à celui du pseudorubrène tétraméthoxylé de formule XXXIV.

En fait les spectres d'absorption des pseudorubrènes XXXIII, XXXVII et XLII (fig. 11 et 12) ne sont pas assez distincts pour que l'on puisse dire si celui du dérivé XXXIII s'apparente plus à celui du corps diméthoxylé XXXVII qu'à celui du corps hexaméthoxylé XLII ; et la formule XXXIII a dû être déduite des propriétés chimiques du corps lui-même.





2) *Phénylénenaphthacène triméthoxylé, XXXV. Structure du pseudorubrène tétraméthoxylé.* — On a utilisé en premier lieu une réaction effectuée dans la série du rubrène et qui donnait l'hydrocarbure violet VIII (chapitre premier). L'hydroxynaphtacénone XVIII est hydrogénée par AlLiH_4 dans le tétrahydrofurane. Le composé résultant n'est pas le diquinol attendu. C'est son produit de dédoublement avec perte d'une molécule d'eau ainsi que le prouvent sa masse moléculaire, sa

composition centésimale et sa teneur en hydrogène mobile. Il s'agit très vraisemblablement de l'éther-oxyde de formule XXXII. Un tel exemple de dédoublement a déjà été signalé en série naphtacénique par Fieser (3.).

Le spectre d'absorption de ce composé est voisin de celui du diquinol non méthoxylé, IX (fig. 10), avec en plus les mêmes bandes supplémentaires qu'on avait déjà observées chez l'isoxyde XXIV. Tout comme ce diquinol IX conduisait au phénylénediphénylnaphtacène VIII par double déshydratation (35), l'éther-oxyde XXXII se déhydrate en phénylénenaphtacène triméthoxylé, XXXV, par une réaction similaire de cyclisation avec aromatisation.

Très semblable à l'hydrocarbure violet, VIII (40, tête de série), le dérivé triméthoxylé XXXV se range dans la catégorie des corps phénylénenaphtacéniques déjà connus (67) (68). Il se présente sous forme de cristaux violacés et son spectre d'absorption est voisin de ceux des autres phénylénenaphtacènes (fig. 14). Toutefois, en ce qui concerne les bandes intermédiaires à la limite du visible, le composé XXXV présente un effet hyperchrome par rapport au produit violet VIII : l'action des méthoxyles se superpose à celle du pont phénylénique, cause de ces bandes.

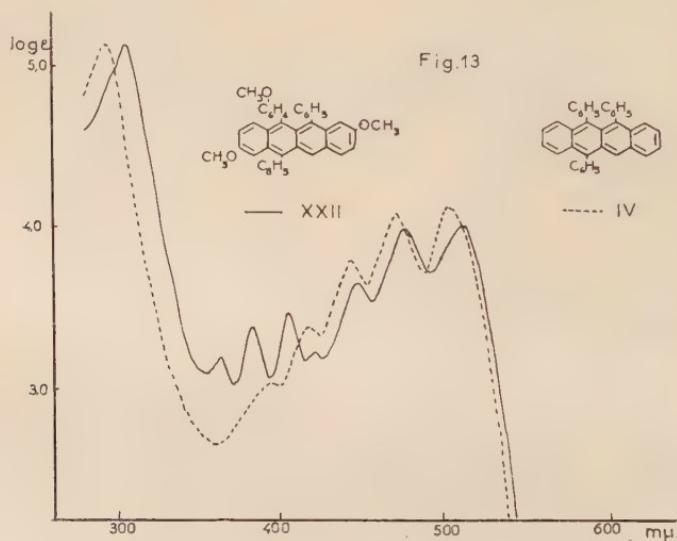
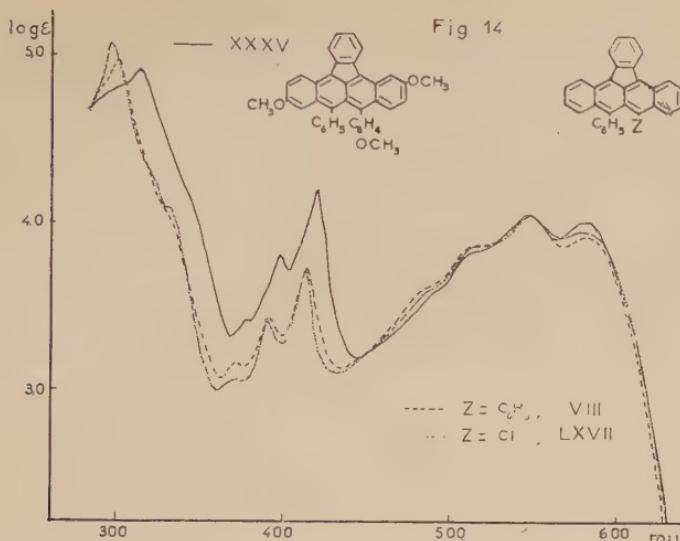


Fig.13

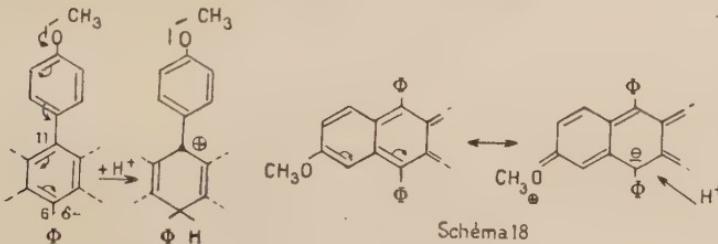
Lorsqu'on pyrolyse le pseudorubrène ordinaire, XVIII, en présence de litharge, on élimine les éléments d'une molécule de benzène et obtient l'hydrocarbure violet, VIII, les rendements restant faibles (7). La pyrolyse du dérivé tétraméthoxylé XXXIII conduit, également avec



un faible rendement, à un produit violet qui a été identifié au phénylénenaphtacène triméthoxylé XXXV préparé par la méthode précédente.

Ainsi, s'il s'est formé le corps violet XXXV dont l'analyse a indiqué qu'il ne renfermait que trois atomes d'oxygène, c'est que la pyrolyse a éliminé une molécule d'anisole au pseudorubrène de départ. Ce dernier était donc le corps de formule XXXIII, car son isomère, XXXIV, aurait conduit au produit violet tétraméthoxylé XXXVI.

3) *Orientation du réarrangement pseudo chez les rubrènes méthoxylés.* — Cette orientation du réarrangement du rubrène XXXI était prévisible. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la résonance due au groupe *p*-méthoxyphényle crée un effet inducteur qui repousse les électrons du mésosommet 11 portant ce groupe vers le mésosommet opposé 6 (schéma 17). La liaison quinonique entre ces deux carbones, tout comme une liaison éthylénique sous l'effet d'un

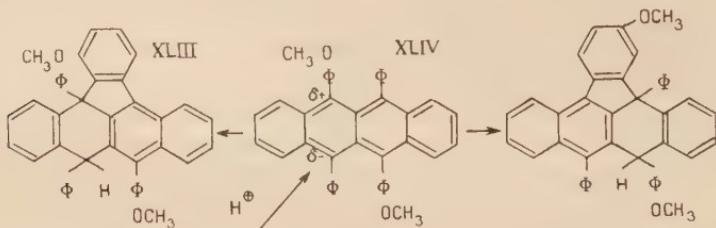


champ inducteur, se trouve affaiblie et prend un caractère ionique. Le carbone 11 est partiellement positif et 6 partiellement négatif; c'est donc sur ce dernier que va avoir lieu l'attaque électrophile du proton, tandis que le premier va devenir carbocation.

Ajoutons qu'ici l'effet mésomère se superpose à l'effet inducteur car, bien que géné pour se placer dans le plan du naphtacène, le *p*-méthoxyphényle va transmettre sa résonance jusque dans ce noyau (schéma 17). En outre, l'action du *p*-méthoxyphényle en 11 se trouve conjuguée avec celle du méthoxyle en 8; par son effet mésomère ce dernier substituant tend à rendre partiellement négatif le sommet 6 (schéma 18) et par là favorise l'attaque électrophile sur ce carbone. Les effets des deux substituants (méthoxyle en 8 et *p*-méthoxyphényle en 11) se conjuguent donc pour créer une accumulation électronique sur le sommet 6 sans que l'on puisse dire si l'un des deux a une action prépondérante.

Dans le cas où l'effet du méthoxyle en 8 (ou en 3) est seul en cause, cas des rubrènes XXXIX et XL, nous pensons que c'est lui qui oriente alors le réarrangement. C'est pour cela que nous avons obtenu un seul dérivé pseudo pour chacun de ces corps. Et nous avons attribué à ces composés les formules XXXVII et XLII où le carbone sur lequel se fait la cyclisation est en para par rapport au méthoxyle; l'attaque électrophile ayant eu lieu sur son vis-à-vis (schéma 22).

Il était également intéressant de voir si, dans le cas où le *p*-méthoxyphényle se trouve seul, son influence est suffisante pour orienter le réarrangement pseudo vers un isomère unique. C'est effectivement ce qui a lieu; nous l'avons vérifié avec le rubrène diméthoxylé XLIV (69) qui, théoriquement, peut fournir deux dérivés pseudo-isomères. L'analyse chromatographique a montré qu'il ne se formait qu'un seul corps auquel nous avons attribué, pour les raisons exposées antérieurement (schéma 17), la formule XLIII.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Isooxyde de rubrène tétraméthoxylé. Naphtacénones qui en dérivent.

Endoperoxy-5,12 bis-p-méthoxyphényl-5,11 diphenyl-6,12 diméthoxy-2,8 dihydro-5,12 naphtacène, XXV, $C_{46}H_{36}O_6$. — Préparation. — Valls photooxydait à la lumière solaire des solutions au 1/500 dans

l'éther anhydre (56) ; il est plus rapide d'utiliser la lumière artificielle et un barbotage d'oxygène. La source employée était une lampe Philips de 1 000 W, avec condenseur ; une circulation d'eau autour du récipient assurait le refroidissement. Avec ce dispositif, la durée de photooxydation d'une solution de 10 mg de rubrene XXXI dans 10 cm³ d'éther anhydre était : 35 minutes sans barbotage d'oxygène ; 1,5 min avec barbotage. La technique suivante a été utilisée : 325 mg de rubrène XXXI sont dissous dans 180 cm³ d'éther anhydre. La solution est placée dans deux cuves de 100 cm³ en silice ; avec un barbotage bulle à bulle d'oxygène, il faut 10 à 15 minutes pour décolorer le contenu d'une cuve. L'éther est évaporé sous vide ; on recueille 305 mg de photooxyde, F_{dec} : 254°-255°. Rdt : 90 p. 100 environ.

C₄₆H₃₆O₆, aiguilles incolores, F_{dec} : 254°-255° [Valls 255°] (56).

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 7) : λ_m mμ (log ε) : 257 (4,65), 354 (3,48).

Propriétés. — Soluble dans le benzène ; très peu soluble dans l'éther. Coloration rouge par pyrolyse.

Essais d'isomérisation en hydroperoxyde. — Les acides ne transforment pas le photooxyde XXV en hydroperoxyde, mais en isooxyde XXIV mélangé à des quantités plus ou moins grandes de ses cétones d'hydrolyse. Action de SO₄H₂ à froid sur une solution benzénique du photooxyde XXV :

SO₄H₂ 33 p. 100 : photooxyde XXV inchangé ;

SO₄H₂ 45 p. 100 : isooxyde XXIV et cétone hydroxylée XXVIII.

Action de l'acide acétique (AcOH) :

AcOH 100 p. 100 (115°) : cétone hydroxylée XXVIII et cétone cyclisée XXVII.

AcOH 85 p. 100 (100°) : isooxyde XXIV et cétone cyclisée XXVII.

AcOH 100 p. 100 (à froid) : isooxyde XXIV. Rdt : 60 p. 100.

Endooxy-5,12 p-méthoxyphénoxy-5 p-méthoxyphényl-11 diphenyl-6,12 diméthoxy-2,8 dihydro-5,12 naphtacène, XXIV, C₄₆H₃₆O₆.

— Préparations. — 1) Action de I₂Mg sur le photooxyde XXV. — On a utilisé un mode opératoire analogue à celui qu'a décrit Enderlin (57) à propos de l'isooxyde de bis-p-tolyldiphénylnaphtacène. Une solution anhydre de I₂Mg est préparée à partir de 100 mg d'iode et 16 mg de magnésium en tamis dans un mélange de 0,5 cm³ de benzène et 1 cm³ d'éther anhydre. La solution est refroidie à 0° et versée sur 155 mg de photooxyde XXV qui se dissout par agitation. Une coloration brune apparaît ; on agite constamment pour éviter que les résines enrobent le photooxyde. On verse sur glace au bout de 10 minutes. Après traitement, on obtient 118 mg (75 p. 100) de produit brut, F : 220°. Deux recristallisations dans le benzène donnent 70 mg de

produit pur, F_{inst} : 236°-237° ; rdt : 45 p. 100. La chromatographie des liqueurs mères et des liqueurs de lavage fournit à côté de traces de rubrène de départ, d'un peu d'isoxyde XXIV et de produit à odeur phénolique, un fort pourcentage de cétone hydroxylée XXVIII. La quantité de ce produit est encore plus élevée si l'on n'opère pas à 0° ou si on laisse réagir plus de 10 minutes.

$C_{46}H_{36}O_6$, bâtonnets incolores, F_{inst} 238°-239°.

Anal. : $C_{46}H_{36}O_6$: Calc. p. 100 : C, 80,68 ; H, 5,30. — Tr. : C, 80,7 ; H, 5,3.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 7) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 256 (4,74), 283 (4,29), 325 (3,50), 341 (3,56).

2) Isomérisation du photooxyde XXV par l'acide acétique. — Une suspension de 45 mg de photooxyde XXV dans 7 cm³ d'acide acétique est agitée pendant 2 heures ; le produit se dissout. Après traitement, on recueille 27 mg d'isoxyde identifié avec un échantillon préparé par la première méthode ; Rdt : 60 p. 100.

3) Photooxydation du rubrène XXXI en solution acétique. — C'est le meilleur procédé. 230 mg de rubrène XXXI sont dissous dans 125 cm³ d'acide acétique et la solution est soumise à la photooxydation en lumière artificielle avec un barbotage d'oxygène. L'opération demande environ 8 minutes ; après traitement, on recueille 198 mg de produit brut (75 à 80 p. 100), F : 230°. Après recristallisation dans le benzène, ce produit a été identifié avec un échantillon d'isoxyde XXIV préparé par la première méthode.

Propriétés. — Soluble dans le benzène et le tétrahydrofurane ; peu soluble dans l'éther. Halochromie verte dans SO_4H_2 .

p-méthoxyphényl-11 diphenyl-6,12 diméthoxy-2,8 naphtacène, XXII, $C_{39}H_{30}O_3$. — **Préparation.** — A une solution de 58 mg d'isoxyde XXII dans 5 cm³ de tétrahydrofurane, on ajoute 250 mg de AlLiH₄ et chauffe au reflux plusieurs heures. Après traitement, on aboutit à une résine qu'on chromatographie sur alumine ; la bande orangée est entraînée au mélange cyclohexane 60 p. 100-benzène 40 p. 100, elle fournit 11,6 mg de cristaux jaune-orangé, F_{inst} : 231°-232°, rdt : 25 p. 100. Ce produit a été recristallisé dans le benzène.

$C_{39}H_{30}O_3$, prismes obliques jaune-orangé, F_{inst} : 233°-234°.

Anal. : $C_{39}H_{30}O_3$: Calc. p. 100 : C, 85,68 ; H, 5,53. — Tr. : C, 85,5 ; H, 5,5.

Spectre U.-V. (benzène) (fig. 13) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 306 (4,14), 363 (3,18), 382 (3,38), 405 (3,47), 422 (3,22), 448 (3,65), 478 (3,98), 502 (4,03).

Propriétés. — Soluble dans le benzène ; peu soluble dans l'éther. Solutions jaunes à fluorescence verte en lumière ordinaire, jaune en lumière U.-V.

p-méthoxyphényl-11 diphényl-6,12 hydroxy-12 céto-5 diméthoxy-2,8 dihydro-5,12 naphtacène, XXVIII, C₃₉H₃₀O₅. — Préparations. — 1) Action de I₂Mg sur le photooxyde XXV. — Dans l'isomérisation du photooxyde XXV des résines accompagnent toujours l'isoxyde XXIV. La chromatographie sur alumine permet d'isoler une bande jaune, entraînable au benzène, qui fournit un produit jaune clair, F_{inst} : 216°-217°. Par recristallisation dans le benzène il se forme un solvate à une molécule.

C₃₉H₃₀O₅.C₆H₆, rectangles allongés jaune très clair, F_{desolv} : 188°-189°. Perte de poids à 130° : 11,8 p. 100 ; théorie : 11,9 p. 100.

C₃₉H₃₀O₅, bâtonnets jaune clair, F_{inst} : 218°-219°.

Anal. : C₃₉H₃₀O₅ : Calc. p. 100 : C, 80,94 ; H, 5,23 ; H_{mobile}, 0,17. — Tr. : C, 80,9 ; H, 5,4 ; H_{mobile}, 0,13 (à froid), 0,20 (à chaud).

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 9) ; $\lambda_{\text{m}} \text{ m}\mu$ (log ε) : 233 (4,70), 323 (4,38), 340 (3,54).

2) Hydrolyse douce de l'isoxyde XXIV. — On chauffe à 100° une suspension de 66 mg d'isoxyde XXIV dans un mélange de 20 cm³ d'acide acétique et 3 cm³ d'eau ; il y a dissolution et coloration en jaune. On précipite alors en ajoutant de l'eau. Après traitement, on chromatographie sur alumine : une première bande jaune correspond à un peu de cétone cyclisée XXVII, la seconde est entraînée au benzène et fournit 44 mg (65 p. 100) de cétone hydroxylée, XXVIII, solvatée, F_{inst} : 184°-185°, identifiée avec un échantillon préparé par la méthode précédente.

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate) et le tétrahydrofurane ; peu soluble dans l'éther. Solutions jaune clair. Halochromie vert foncé dans SO₄H₂.

(Méthoxy-4' phénylène-1',2')-11,12 diphényl-6,12 céto-5 diméthoxy-2,8 dihydro-5,12 naphtacène, XXVII, C₃₉H₂₈O₅. — Préparations. — 1) Hydrolyse acide de l'isoxyde XXIV. — La méthode de Badger (15) ne convient pas aux corps méthoxylés. Une solution de 39 mg d'isoxyde XXIV dans 20 cm³ d'acide acétique contenant 2,5 p. 100 de SO₄H₂ est chauffée au reflux pendant 45 minutes. Après traitement, on chromatographie sur alumine ; la bande jaune vif est entraînée au mélange cyclohexane 60 p. 100-benzène 40 p. 100, elle fournit 24 mg de cristaux jaunes, F_{inst} : 273°-274°; Rdt : 70 p. 100. Par recristallisation dans le benzène il se forme un solvate probablement à une molécule.

$C_{39}H_{28}O_4 \cdot C_6H_6$, prismes obliques jaune clair, F_{desolv} : 186°-188°. Perte de poids à 130° : 17 p. 100; théorie : 12,2 p. 100.

$C_{39}H_{28}O_4$, parallélogrammes jaunes, F_{inst} : 274°-275°.

Anal. : $C_{39}H_{28}O_4$: Calc. p. 100 : C, 83,55; H, 5,03. — Tr. : C, 83,7; H, 5,2.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 9); $\lambda_m m\mu$ ($\log \epsilon$) : 253 (4,76), 323 (4,42), 415 (3,78).

2) Cyclisation de l'hydroxynaphtacénone XXVIII. — A une solution de 14 mg de cétone hydroxylée XXVIII dans 5 cm³ d'acide acétique, on ajoute 0,2 cm³ de SO_4H_2 : on observe une halochromie passagère verte et la solution devient jaune doré. Après 30 minutes de reflux et traitement, on recueille 12,5 mg de produit jaune, F_{inst} : 269°-270°, identifié avec un échantillon de phénylénecétone XXVII préparée par la méthode précédente. Rdt : 90 p. 100.

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate) et le tétrahydrofurane; peu soluble dans l'éther. Solutions jaunes à fluorescence jaune en lumière U.-V. Halochromie vert foncé dans SO_4H_2 .

II. Réarrangement pseudo des rubrènes méthoxylés.

Phénylène-11,12 bis-p-méthoxyphényl-5,11 phényl-6 diméthoxy-2,8 dihydro-6,11 naphtacène, XXXIII, $C_{46}H_{36}O_4$. — **Préparation.** — L'ancienne méthode (6) reste la meilleure préparation à condition d'utiliser un acide hydraté (10 vol. SO_4H_2 — 1 vol. H_2O). Une solution de 70 mg de rubrène XXXI dans 17,5 cm³ de benzène est agitée avec 0,4 cm³ de SO_4H_2 hydraté. Au bout de 15 à 20 minutes la solution est décolorée et présente une fluorescence violette. Après traitement, on recueille 60 mg (80 p. 100) de produit brut solvaté, F : 210° puis 275°, identifié avec un échantillon de pseudorubrène XXXIII préparé par Valls (66). Purifié par chromatographie et recristallisé dans le chloroforme, le produit donne un solvate à une molécule.

$C_{46}H_{36}O_4 \cdot CHCl_3$, cristaux incolores, F_{desolv} : 198°-200°. Perte de poids à 135° : 15,5 p. 100; théorie : 15,5 p. 100.

Avec le benzène, petits prismes obliques, F_{inst} : 210°-212°.

$C_{46}H_{36}O_4$, hexagones irréguliers, F_{inst} : 286°-287° [Valls : 276° (66)].

Anal. : $C_{46}H_{36}O_4$: Calc. p. 100 : C, 84,63; H, 5,56. — Tr. : C, 84,6; H, 5,5.

Spectre U.-V. (chloroforme) (fig. 11) : $\lambda_m m\mu$ ($\log \epsilon$) : 333 (4,24), 356 (4,11).

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate) et le chloroforme (solvate); peu soluble dans l'éther et le cyclohexane. Solutions fluorescentes en bleu violet. Coloration violette par pyrolyse.

Phénylène-11,12 triphényl-5,6,11 diméthoxy-2,8 dihydro-6,11 naphtacène, XXXVII, C₄₄H₃₂O₂. — Préparation. — Même mode opératoire. A partir de 72 mg du rubrène XXXIX on aboutit à 60 mg (70 p. 100) de produit solvaté, F : 200° puis 270°, qu'on purifie par recristallisations dans le benzène.

C₄₄H₃₂O₂ C₆H₆, bâtonnets incolorés, F_{desolv} : 200°-202°.

C₄₄H₃₂O₂, losanges incolores, F_{inst} : 278°-279°.

Anal. : C₄₄H₃₂O₂ : Calc. p. 100 : C, 89,15; H, 5,44. — Tr. : C, 89,0; H, 5,4.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 12) : λ_m mμ (log ε) : 327 (4,24), 352 (4,04).

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate); peu soluble dans l'éther. Solutions fluorescentes en bleu-violet. Coloration violette par pyrolyse.

(Méthoxy-5' phénylène-1',2')-11,12 tris (p-méthoxyphényl)-5,6,11 diméthoxy-2,8 dihydro-6,11 naphtacène, XLII, C₄₈H₄₀O₆. — Préparation. — Même mode opératoire mais en utilisant SO₃H₂ hydraté à 20 p. 100. A partir de 80 mg de rubrène XL on aboutit à 76 mg (85 p. 100) de produit solvaté, F : 217° puis 285°, qu'on purifie par recristallisations dans le benzène.

C₄₈H₄₀O₆. C₆H₆, bâtonnets incolores, F_{desolv} : 218°-219°. Perte de poids : 11,4 p. 100; théorie : 9,9 p. 100.

C₄₈H₄₀O₆, aiguilles incolores, F_{inst} : 295°-296°.

Anal. : C₄₈H₄₀O₆ : Calc. p. 100 : C, 80,87; H, 5,65. — Tr. : C, 80,9; H, 5,9.

Spectre U.-V. (chloroforme) (fig. 11) : λ_m mμ (log. ε) : 258 (4,66), 337 (4,24), 359 (4,14).

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate); peu soluble dans l'éther. Solutions très fluorescentes en bleu-violet. Coloration violette par pyrolyse.

Phénylène-11,12 bis-p-méthoxyphényl-5,11 phényl-6 dihydro-6,11 naphtacène, XLIII, C₄₄H₃₂O₂. — Préparation. — Même mode opératoire que pour XXXVII. En partant de 97 mg du rubrène XLIV, on aboutit à une résine cristallisant difficilement qu'on chromatographie sur alumine. La bande unique à fluorescence bleu-violet fournit 84 mg

de cristaux blancs, F_{inst} : 271°-272°; rdt : 87 p. 100. On purifie par recristallisation dans le benzène.

$C_{44}H_{32}O_2$, cristaux incolores, F_{inst} : 272°-273°.

Anal. : $C_{44}H_{32}O_2$: Calc. p. 100 : C, 89,16; H, 5,44. — Tr. : C, 89,0; H, 5,3.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 12); λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 333 (4,22), 348 (4,24).

Propriétés. — Soluble dans le benzène; peu soluble dans l'éther. Solutions fluorescentes en bleu-violet. Coloration violette par pyrolyse.

Ether oxyde du dihydroxy-5,12 p-méthoxyphényl-11 diphenyl-6,12 diméthoxy-2,8 dihydro-5,12 naphtacène, XXXII, $C_{78}H_{62}O_9$. — **Préparation.** — A une solution de 52 mg de cétone hydroxylée XXXIII dans 5 cm³ de tétrahydrofurane anhydre, on ajoute une suspension de 50 mg de AlLiH₄ dans 2 cm³ d'éther anhydre et abandonne 10 minutes à l'abri de l'air. Après traitement, on recueille 30 mg de produit brut, F : 225°, qui, recristallisé dans le benzène, fond à F_{inst} : 284°-285°. On purifie par chromatographie sur alumine.

$C_{78}H_{62}O_9$, bâtonnets incolores, F_{inst} : 298°-299°. Masse moléculaire (méthode de Rast) : 1 000 < M < 1 600; théorie : 1 143.

Anal. : $C_{78}H_{62}O_9$: Calc. p. 100 : C, 81,93; H, 5,46; H_{mobile} : 0,17. — Tr. : C, 81,8; H, 5,5; H_{mobile} : 0,2.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 10) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 250 (4,68), 328 (3,96), 344 (3,43).

Propriétés. — Soluble dans le benzène et le tétrahydrofurane; peu soluble dans l'éther. Coloration violette avec SO_4H_2 .

Phénylène-11,12 p-méthoxyphényl-5 phényl-6 diméthoxy-2,8 naphtacène, XXXV, $C_{39}H_{28}O_3$. — **Préparations.** — 1) Déshydratation du composé, XXXII, par SO_4H_2 . — Une solution de 26 mg du composé XXXII dans 7,5 cm³ de benzène est agitée 10 minutes avec 0,4 cm³ de SO_4H_2 à 66 p. 100. Après traitement, on chromatographie sur alumine : on sépare ainsi des traces de triphénylnaphtacène triméthoxylé XXII et d'un produit incolore à fluorescence violette : la bande violette est entraînée au mélange cyclohexane 60 p. 100-benzène 40 p. 100, elle donne 17,5 mg de produit violet XXXV, F_{inst} : 262°-263°; rdt : 60 p. 100.

$C_{39}H_{28}O_3$, cristaux violacés, F_{inst} : 263°-264°.

Anal. : $C_{39}H_{28}O_3$: Calc. p. 100 : C, 86,00; H, 5,18. — Tr. : C, 85,7; H, 5,1.

Spectre U.-V. (benzène) (fig. 14) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 315 (4,90), 395 (3,79), 418 (4,19), 544 (4,05), 582 (4,03).

2) Pyrolyse du pseudorubrène tétraméthoxylé XXXIII. — Le procédé de Dufraisse et Amiard (7) a été légèrement modifié. 32 mg du pseudorubrène XXXIII sont mélangés à 15 fois ce poids de litharge et chauffés pendant 15 minutes dans un bain métallique à 330°. On extrait le produit violet au mélange cyclohexane 60 p. 100-benzène 40 p. 100 et le chromatographie sur alumine ; la bande violette, entraînée au benzène, fournit 5,2 mg (15 p. 100) de produit brut, F_{inst} : 253°-254°. Une nouvelle chromatographie est nécessaire pour éliminer les traces de pseudorubrène XXXIII ; le produit purifié, F_{inst} : 261°-262°, a été identifié avec un échantillon préparé par la première méthode.

Propriétés. — Soluble dans le benzène ; peu soluble dans l'éther et le cyclohexane. Solutions violacées à fluorescence rouge-violacé en lumière U.-V.

CHAPITRE III

Transformations du photooxyde de triphénylnaphtacène. Réarrangement du triphénylnaphtacène.

Avec le chapitre III nous revenons au cas d'un naphtacène chez lequel il n'y a pas de substituants à effet inducteur important : le triphénylnaphtacène, IV.

I. Transformations du photooxyde XLVI de triphénylnaphtacène. — L'étude précédente (chap. II) montre qu'un effet inducteur s'exerçant dans le sens de l'enchaînement peroxydique provoque la fragilité de la liaison O—O ; l'obtention d'un hydroperoxyde n'est plus possible et toutes les transformations se font avec clivage hétérolytique de cette liaison. Si l'effet inducteur est très faible, le comportement de la fonction peroxyde doit être tout différent. Ainsi des photooxydes tels que ceux du triphénylnaphtacène, IV, et du phénylène-diphénylnaphtacène, VIII, qui ne portent aucun substituant à fort effet inducteur, doivent s'écartier notablement, par leurs propriétés chimiques, du photooxyde XXV de rubrène tétraméthoxylé. C'est ce qui a pu être vérifié : ces produits sont peu sensibles à l'action des réactifs ; le photooxyde XLVI de triphénylnaphtacène se transforme difficilement et n'a pas donné d'isooxyde.

1) Transformation du photooxyde XLVI de tryphénylnaphtacène en hydroperoxyde hydroxylé LI. — Badoche (17) a montré que, contrairement à ce qu'on pouvait attendre, le triphénylnaphtacène, IV, ne donne qu'un seul photooxyde. La comparaison du spectre d'absorption de ce dérivé avec ceux des photooxydes, XIII, de rubrène (14), d'une part, et XLVII, de diphenyl-6,12 naphtacène (70), d'autre part (fig. 15), ne permet pas de dire si le photooxyde de triphénylnaphtacène possède la formule XLV (spectre d' α -phénylnaphtalène, donc analogue à celui de XLVII) ou la formule XLVI (spectre de diphenylnaphtalène, donc analogue à celui de XIII).

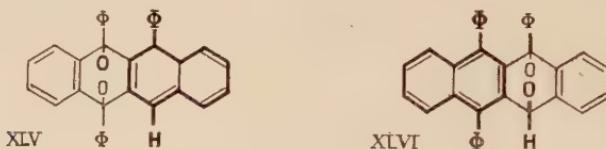
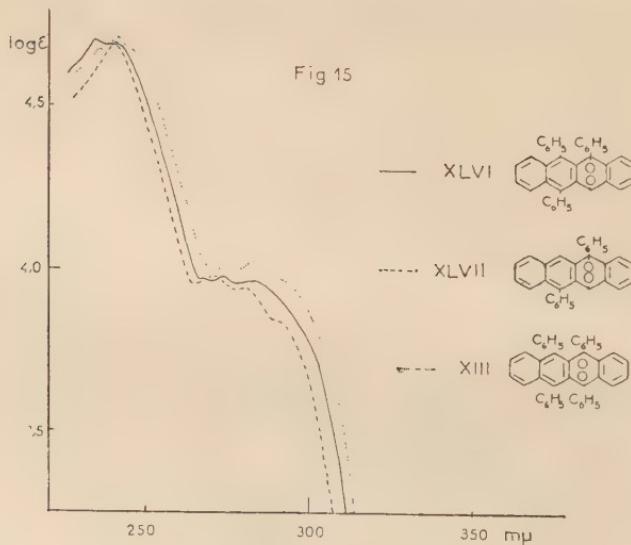


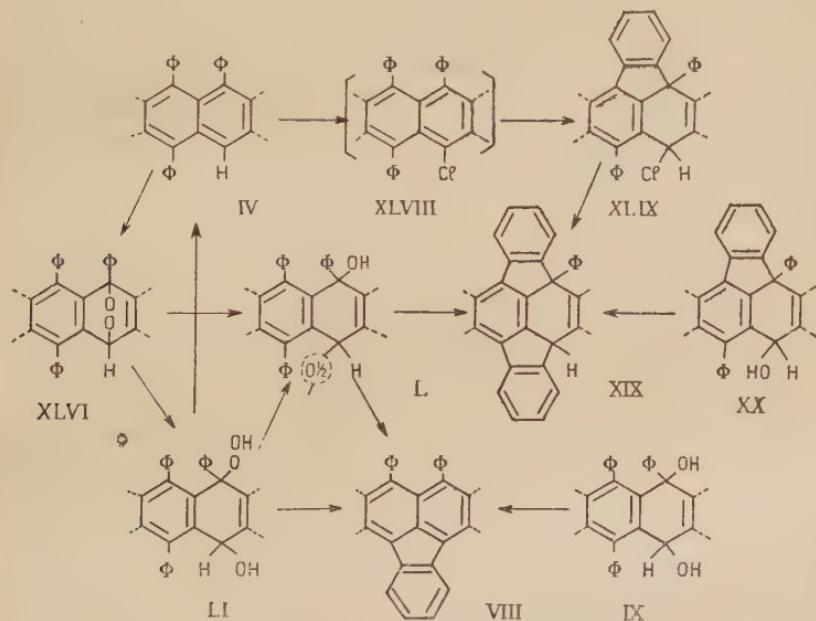
Schéma 19



On sait seulement (17) que ce dérivé ne se comporte pas comme le photooxyde XIII de rubrène au cours de sa décomposition thermique :

il ne restitue que 15 p. 100 de son oxygène. Ceci serait en faveur de la formule XLVI puisque le photooxyde XLVII ne rend pas non plus son oxygène et que cette anomalie serait imputable au fait que le pont peroxydique repose d'un côté sur un carbone porteur d'hydrogène (71) (schéma 19). Les transformations chimiques du photooxyde de triphénynaphtacène confirment qu'il s'agit effectivement du composé XLVI.

Avec les acides et avec le trifluorure de bore, l'isomérisation est très difficile et n'aboutit qu'à des mélanges résineux ; les meilleurs résultats ont été obtenus par action de l'iodure de magnésium. En opérant avec précautions, on a isolé avec un faible rendement (25 à 30 p. 100), à côté de deux autres produits dont on parlera par la suite, un hydroperoxyde hydroxylé auquel on croit pouvoir attribuer la formule LI. En effet, ce produit est tout à fait analogue par son spectre d'absorption (fig. 3) au diquinol IX décrit précédemment (35) (chapitre premier) ; tandis que sa composition centésimale révèle la présence de trois atomes d'oxygène. Il libère l'iode de l'iodure de potassium en milieu acétique, et le trichlorure de titane le réduit en triphénynaphtacène, IV ; réactions que donne également le diquinol IX.



La pyrolyse du composé LI ne donne pas la dégradation classique des hydroperoxydes tertiaires phénylés par départ d'une molécule de phénol (19) (20) (24) (31). Elle suit probablement le second processus de décomposition, avec perte d'une demi-molécule d'oxygène (44) (46), qui a déjà été signalé précédemment (chap. premier). Mais au lieu d'obtenir le diquinol IX attendu, on aboutit soit à son produit de dou-

ble déshydratation avec cyclisation, l'hydrocarbure violet VIII, soit, si la pyrolyse est plus douce, à l'éther-oxyde L du diquinol.

Ces propriétés de l'hydroperoxyde LI prouvent que les fonctions — OH et — OOH sont liées aux mésosommets 5 et 12. La stabilité relative de ce dérivé, qu'on peut recristalliser dans l'acide acétique pour l'avoir non solvaté, laisse supposer que l'hydroperoxyde est porté par le carbone tertiaire et l'hydroxyle par le carbone secondaire. Si c'était l'inverse, on ne voit pas pourquoi, au cours de la transformation du photooxyde XLVI (schéma 20), il ne se serait pas produit de cyclisation phénolénique comme dans le cas de l'hydroperoxyde d'Enderlin, XVII (schéma 1), puisque cette transformation comporterait alors un intermédiaire à carbocation tertiaire avec un phényle sur le sommet voisin.

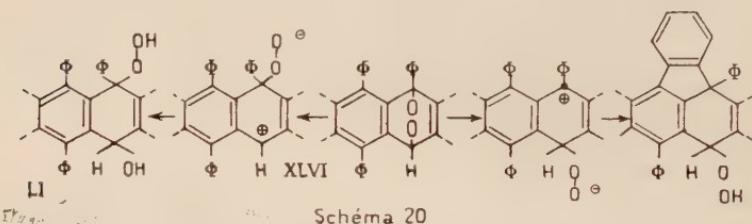


Schéma 20

Et si l'hydroperoxyde secondaire avait pu malgré tout se former, il aurait eu un comportement différent ; en particulier sa décomposition aurait conduit à l'hydroxynaphtacénone X déjà connue (29) (35) (schéma 21).

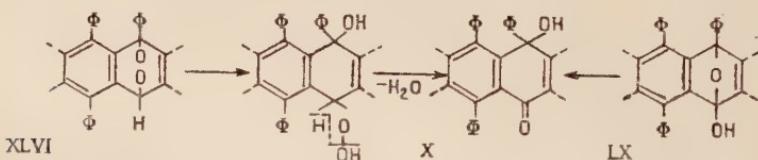


Schéma 21

Dans la même réaction de l'iodure de magnésium sur le photooxyde XLVI de triphénylnaphtacène, il se forme de petites quantités (3 à 5 p. 100) de diphénylnaphtacènequinone, LIV, identifiée avec un échantillon authentique (18). La présence de ce produit ne peut s'expliquer que par l'autoxydation d'un peu d'hydroxynaphtacénone LIII ; celle-ci découlerait elle-même soit de la dégradation normale (départ d'une molécule de phénol) de l'hydroperoxyde LI, soit de l'hydrolyse de l'isoxyde possible LII (schéma 22). Cette autoxydation s'effectue sans doute facilement si l'on s'en réfère à celle de l'hydroxyanthrone (72) (31). Quoi qu'il en soit, la formation de la quinone LIV ne peut que confirmer la formule LI de l'hydroperoxyde, et celle, XLVI, du photoxyde de triphénylnaphtacène.

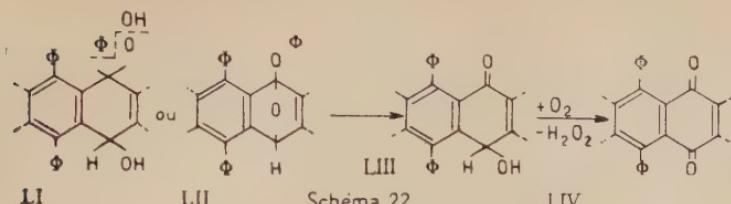


Schéma 22

2) Réduction du photooxyde XLVI de triphénylnaphtacène en éther-oxyde L du diquinol triphényl. — Un troisième produit cristallisé a été isolé avec de faibles rendements (5 à 20 p. 100) dans la réaction de l'iodure de magnésium sur le photooxyde XLVI. Il s'agit de l'éther-oxyde L du diquinol triphényl, dont il a déjà été question à propos de la pyrolyse de l'hydroperoxyde LI, et qui provient probablement de la transformation d'une partie de ce corps.

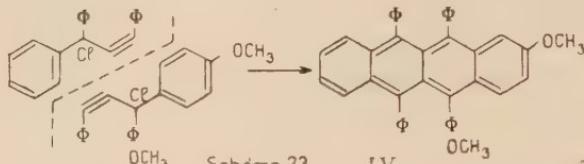
Cet éther-oxyde L a été obtenu avec de meilleurs rendements par réduction du photooxyde XLVI de triphénylnaphtacène au moyen de AlLiH_4 dans le tétrahydrofurane. C'est un produit à point de fusion élevé et qui est peu soluble; sa masse moléculaire et sa composition centésimale s'accordent avec la structure L. Comme pour l'éther-oxyde XXXII du diquinol triméthoxylé (65) (chap. II), il est logique de placer le pont éther-oxyde entre les carbones secondaires.

Les réactions chimiques confirment la formule L. La pyrolyse conduit au produit de déshydratation avec cyclisation, l'hydrocarbure violet VIII. On ne peut hydrolyser l'éther-oxyde L en le diquinol IX; si on traite par l'acide sulfurique, on obtient encore l'hydrocarbure violet VIII, que donne dans ces conditions le diquinol IX; si on utilise l'acide acétique contenant un peu d'acide sulfurique, on aboutit, avec un rendement médiocre, à l'hydrocarbure bis-phénylénique XIX identifié avec un échantillon préparé par une autre voie (35) (chap. premier).

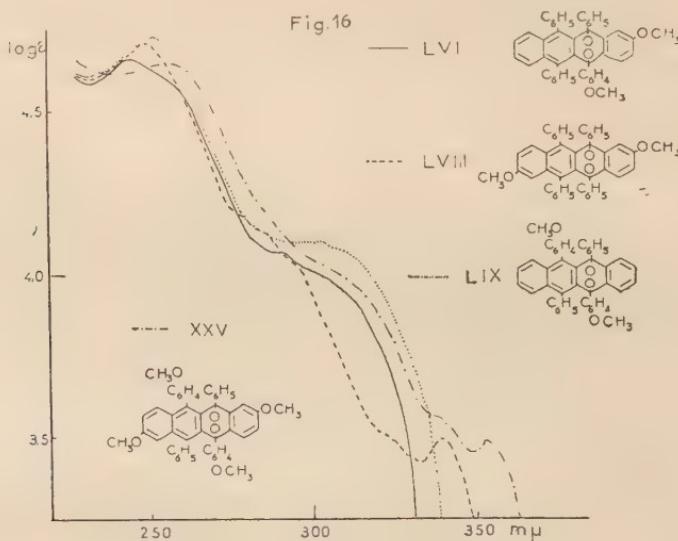
3) Conclusion sur l'emplacement de la fixation d'oxygène chez le triphénylnaphtacène IV. — La première conclusion à dégager de cette étude est que le photooxyde de triphénylnaphtacène a la formule XLVI. Les molécules d'oxygène se fixent plus facilement sur un noyau dissymétrique : la photooxydation du triphénylnaphtacène, IV, est plus rapide que celle du rubrène, I (17). Il semble que des résultats analogues soient enregistrés avec l'iodotriphénylnaphtacène, XXI (73) et avec le triphénylnaphtacène carboxylate de sodium (33) (74). Bien que réagissant sans doute suivant un mécanisme radicalique, l'oxygène se fixeraient préférentiellement sur le noyau dont la liaison quinonique se trouve légèrement polarisée du fait de la dissymétrie de ses substituants.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons préparé un naphtacène dont

un seul des deux noyaux centraux porte deux substituants différents : le rubrène diméthoxylé dissymétrique LV. La synthèse en a été faite par une réaction couplée avec, en mélange stœchiométrique, les produits de départ des préparations du rubrène ordinaire, I (42) (75) et du rubrène tétraméthoxylé, XXXI (56) (76) (schéma 23). Le produit diméthoxylé LV a été séparé par chromatographie, avec un faible rendement (5 p. 100), des rubrènes I et XXXI.



Par photooxydation le rubrène diméthoxylé dissymétrique LV ne donne qu'un seul dérivé dont la formule est LVI. En effet, si ce corps avait eu la formule isomère LVII, son spectre d'absorption aurait comporté la bande supplémentaire engendrée par la présence d'un méthoxyle sur la partie naphtalénique du squelette, bande que présentent les courbes des photooxydes méthoxylés (56) LVIII et XXV. Ce n'est pas le cas (fig. 16); le spectre du photooxyde du rubrène diméthoxylé dissymétrique LV appartient au même groupe que ceux des photooxydes XIII (14) et LIX (69) sans méthoxyle sur leur partie naphtalénique (schéma 24). Le faible rendement avec lequel se prépare le rubrène LV n'a pas permis de confirmer par des preuves chimiques la position du pont peroxydique chez son photooxyde.



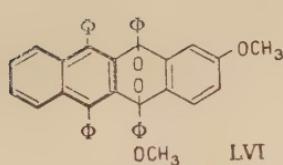
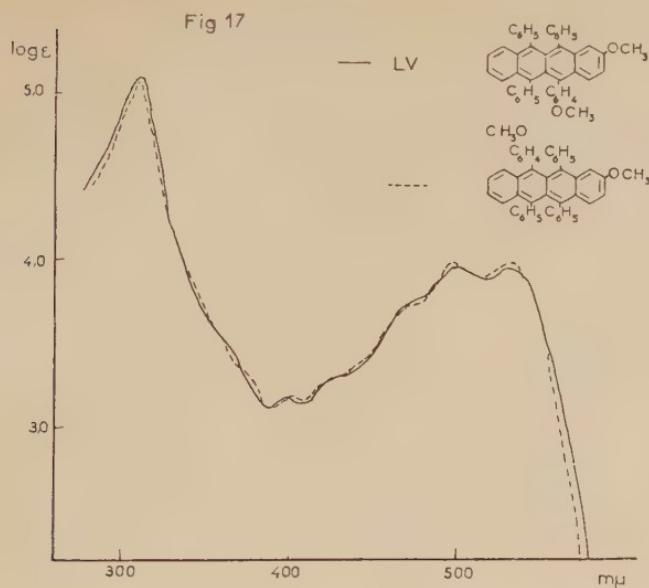
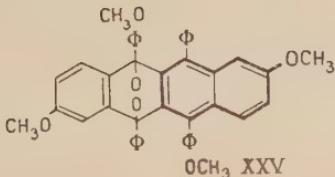
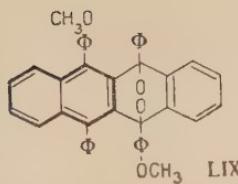
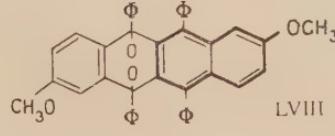
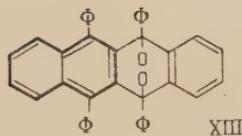


Schéma 24



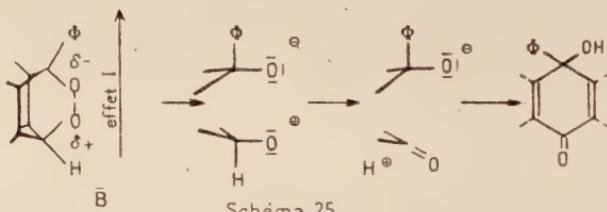
4) Conclusion sur la stabilité de l'enchaînement peroxydique chez le photooxyde XLVI du triphénylnaphtacène. — Contrairement à ce qui se passe dans le cas du photooxyde XXV de rubrène tétraméthoxylé (53) (chap. II), l'enchaînement O—O du photooxyde XLVI de triphénylnaph-

tacène est très difficile à rompre puisqu'il semble que l'action de l'iodure de magnésium n'y parvient pas. Ceci fait ressortir l'influence de l'effet inducteur qui permettait le clivage hétérolytique de cette liaison.

Si la fonction peroxyde avait été détruite, on aurait eu, soit l'isoxyde LX donnant la naphtacénone X déjà connue (29) (35) (schéma 21), soit l'isoxyde LII s'hydrolysant en naphtacénone LIII également connue (32) (schéma 22). Or ces corps n'ont pu être décelés ; s'ils se sont formés, c'est en très petites quantités ; en particulier la quinone LIV, qui peut provenir de l'isoxyde LII par l'intermédiaire de LIII (schéma 22), ne représente que 3 à 5 p. 100 des produits de réaction.

Nous retrouvons un résultat analogue à ceux qui ont été obtenus par action des acides sur les photooxydes de mésodiphénylanthracène (9) et de rubrène (1) ; avec cette différence que, pour ce dernier, l'iodure de magnésium donnait tout de même le clivage hétérolytique de la liaison O — O (12) (15). Il faut aussi noter que l'action des bases sur le photooxyde de mésophénylanthracène (34) provoque la scission du pont peroxyde en son milieu et conduit à l'hydroxyphénylanthrone (schéma 25).

Le champ induit créé par l'approche du réactif a pour effet de repousser les électrons de l'hydrogène vers le phényle, qui a déjà tendance par lui-même à les attirer. On sait que la liaison O — O est sensible aux effets inducteurs : elle subit le clivage hétérolytique et le transfert du proton crée l'anthrone.

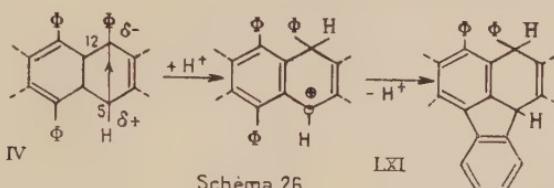


Le photooxyde XLVI de triphénynaphtacène aurait dû être transformé d'une manière analogue en l'hydroxynaphtacénone X. Mais la potasse alcoolique est sans action, même à l'ébullition. On peut penser que ce résultat négatif est dû à l'encombrement de la molécule qui gêne l'approche du réactif ; on se souvient que l'énoncé de la triphénynaphtacénone III nécessitait l'emploi de bases très fortes (chap. premier).

II. Essais de réarrangement pseudo du triphénynaphtacène, IV.

— 1) *Action de l'acide sulfurique sur le triphénynaphtacène, IV.* — Si on utilise la technique adoptée pour le rubrène, I (6), on n'obtient que des produits solubles dans l'eau. L'emploi d'acide hydraté à

10 p. 100 conduit à un mélange complexe contenant : du triphényl-naphtacène, IV, n'ayant pas réagi ; de l'hydrocarbure violet, VIII, et des résines que nous n'avons pu faire cristalliser malgré deux chromatographies successives. Ce résultat laisse supposer que, même avec un acide hydraté, il se forme des produits de sulfonation et d'oxydation. En effet, plusieurs heures d'agitation sont nécessaires pour que disparaîsse la fluorescence propre du naphtacène de départ, alors que 15 à 20 minutes suffisent, dans les mêmes conditions, pour les rubrènes méthoxylés (chap. II).

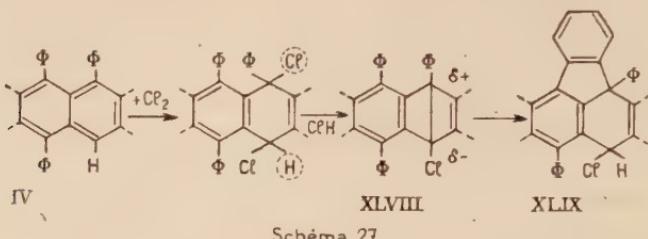


En théorie c'est le sommet 12 qui est le plus apte à subir une attaque électrophile ; le faible effet inducteur du phényle (77) communique à ce carbone un léger caractère négatif. C'est lui qui devrait fixer un proton, laissant le sommet 5 devenir carbocation, mais carbocation secondaire (schéma 26). Or nous avons vu que la cyclisation sur carbone secondaire se fait difficilement (chap. premier) ; c'est probablement pourquoi le réarrangement pseudo se fait prier dans ce cas et est concurrencé par les réactions secondaires. L'hydrocarbure violet VIII identifié provient peut-être de la déshydrogénération du dérivé pseudo non isolé LXI.

2) *Action du chlore sur le triphénylnaphtacène, IV. Dérivé pseudo-chloré, XLIX.* — Lorsqu'on fait agir le chlore sur le triphénylnaphtacène, IV, on n'obtient pas le dérivé de substitution XLVIII mais un produit de type pseudo qui a pour formule XLIX. La structure de ce corps est démontrée par la similitude entre son spectre d'absorption et ceux d'autres dérivés pseudo (fig. 2). D'autre part, on a cherché à transformer ce produit chloré XLIX en le produit hydroxylé correspondant, XX, connu (35) ; mais les tentatives faites dans ce sens ont conduit à l'hydrocarbure *bis*-phénylénique XIX, identifié avec un échantillon authentique (35) (chap. premier). La pyrolyse du dérivé XLIX donne lieu aussi à une seconde cyclisation, avec en plus départ d'une molécule de benzène ; on aboutit au *bis*-phénylénenaphhtacène, hydrocarbure bleu décrit par Badoche (50).

Le processus le plus logique pour expliquer la formation du dérivé XLIX semble être le suivant. La fixation de chlore donnerait

d'abord un composé d'addition qui, par perte d'acide chlorhydrique, fournirait le dérivé de substitution XLVIII. Mais celui-ci doit être bien plus sensible à l'action des acides que le triphénylnaphtacène IV dont il dérive car l'effet inducteur du chlore est important et doit rendre le sommet 5 partiellement négatif. Aussi un proton se fixerait sur celui-ci, tandis que la cyclisation se ferait sur le sommet 12 en donnant XLIX (schéma 27).



Deux faits sont à dégager de ce résultat : 1) l'addition initiale probable du chlore intéresse le noyau dissymétrique du triphénylnaphtacène IV. Il en était de même pour la fixation d'oxygène, et nous supposons que la raison invoquée alors reste valable ; 2) la présence d'un chlore sur un mésosommet favorise le réarrangement pseudo. C'est l'effet inducteur agissant sur la liaison quinonique qui est à la base de ce réarrangement. L'étude des dichlorodiphénylnaphtacènes⁽¹⁾ a confirmé cette hypothèse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Endoperoxy-5,12 triphényl-6,11,12 dihydro-5,12 naphtacène, XLVI, C₃₆H₂₄O₂. — Préparation : cf. Badoche (17). — Ce corps donne facilement des solvates : avec l'éther, petits prismes, F_{déc} : 176°-177° ; avec le benzène, petits parallélogrammes, F_{déc} : 205°-207°.

C₃₆H₂₄O₂, cristaux allongés, F_{déc} : 252°-254°.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 15) : λ_m m μ (log ε) : 234 (4,71), 273 (3,98), 283 (3,97).

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate) ; peu soluble dans l'éther (solvate).

Essais de transformation par les bases. — Avec la potasse alcoolique, après 5 minutes de reflux, le photooxyde XLVI n'est pas transformé ; avec l'hydroxyde de triméthylbenzyl ammonium en solution méthylique à l'ébullition, même résultat.

(1) Travail non publié.

Hydroperoxy-12 hydroxy-5 triphényl-6,11-12 dihydro-5,12 naphtacène, LI, C₃₆H₂₆O₃. — Préparation. — Une solution anhydre de I₂Mg est préparée à partir de 150 mg de magnésium en limaille et 1 g d'iode dans un mélange de 5 cm³ d'éther et 3 cm³ de benzène anhydres. On ajoute 1,25 cm³ de la solution obtenue à une suspension de 250 mg de photooxyde XLVI dans 1 cm³ de benzène anhydre. On agite ; une coloration brune apparaît. On hydrolyse au bout de quelques minutes ; après traitement, on obtient une résine qu'on chromatographie sur alumine. On sépare ainsi de petites quantités de triphénynaphtacène, IV, de photooxyde XLVI n'ayant pas réagi, et de diphenylnaphtacène-quinone (14 mg), LIV, identifiée avec un échantillon authentique (18). On entraîne à l'éther 75 mg d'un produit blanc, F_{déc} : 198°-200° ; rdt : 30 p. 100. En recristallisant dans l'acide acétique on obtient l'hydroperoxyde non solvaté.

C₃₆H₂₆O₃, losanges ou pseudo-hexagones incolores, F_{inst} : 224°-225°.

Anal. : C₃₆H₂₆O₃ : Calc. p. 100 : C, 85,35 ; H, 5,17. — Tr. : C, 85,6 ; H, 5,2.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 3) : λ_{m} mμ (log ε) : 240 (1,82), 296 (3,96).

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate), l'éther, l'acide acétique. Coloration violette par pyrolyse. Coloration brune avec IK en milieu acétique.

Réduction en triphénynaphtacène IV. — En réduisant par TiCl₃ en milieu acétique, on obtient la coloration jaune avec fluorescence verte du triphénynaphtacène IV identifié par ses bandes d'absorption.

Pyrolyse. — En opérant sans précautions sur la flamme d'un bec bunsen, on obtient l'hydrocarbure violet VIII identifié par la position de ses bandes d'absorption. En chauffant l'hydroperoxyde LI avec ménalement, il se forme une résine jaunâtre d'où cristallise un produit blanc, F_{inst} : 368°-370°, identifié avec l'étheroxyde L du diquinol triphénylé préparé par une autre voie.

Ether-oxyde du dihydroxy-5,12 triphényl-6,11,12 dihydro-5,12 naphtacène, LI, C₇₂H₅₀O₃. — Préparations. — 1) Action de I₂Mg sur le photooxyde XLVI. — Conduite dans des conditions très peu différentes des précédentes (1,5 cm³ de solution de I₂Mg sur 300 mg de photooxyde pulvérisé, et non dissous) la réaction donne un mélange de produits qu'on chromatographie. On sépare : du triphénynaphtacène, IV (4 p. 100) ; de l'étheroxyde LI, 55 mg (18 p. 100), F_{inst} : 385°, entraîné au cyclohexane ; du photooxyde n'ayant pas réagi (20 p. 100) ; de la naphtacènequinone LIV (5 p. 100) ; et des résines incristallisables. L'éther-oxyde est recristallisé dans le benzène.

$C_{72}H_{50}O_3$, petits rectangles incolores, F_{inst} : 388°-389°. Masse moléculaire (méthode de Rast) : 900 < M < 2500 ; théorie : 963.

Anal. : $C_{72}H_{50}O_3$: Calc. p. 100 : C, 89,78 ; H, 5,23. — Tr. : C, 89,6 ; H, 5,5.

2) Réduction du photooxyde XLVI. — A une solution de 127 mg de photooxyde XLVI dans 6 cm³ de tétrahydrofurane anhydre, on ajoute 130 mg de AlLiH₄ et abandonne 30 minutes à l'abri de l'air. Après traitement, on a 77 mg d'un produit impur, F : 340°, qu'on doit recristalliser deux fois dans le benzène pour avoir F_{inst} : 389°-390° et qui a été identifié avec un échantillon obtenu par la méthode précédente.

Propriétés. — Peu soluble dans le benzène ; très peu soluble dans l'éther. Coloration violette par pyrolyse.

Pyrolyse. — En opérant sur la flamme d'un bec bunsen, on obtient l'hydrocarbure violet VIII identifié par la position de ses bandes d'absorption.

Déshydratation en hydrocarbure violet VIII. — Par agitation d'une solution benzénique d'éther-oxyde LI avec un peu de SO₄H₂ on obtient également de l'hydrocarbure violet VIII.

Déshydratation en hydrocarbure bis-phénylénique XIX. — 12 mg d'éther-oxyde LI chauffés au reflux dans 5 cm³ d'acide acétique contenant 0,05 cm³ de SO₄H₂ ont donné, après traitement et chromatographie, 4 mg de produit blanc fluorescent en bleu-violet, F_{inst} : 332°-333°, identifié avec un échantillon d'hydrocarbure bis-phénylénique XIX (35).

p-méthoxyphényl-5 triphényl-6,11,12 méthoxy-2 naphtacène, LV, $C_{44}H_{32}O_2$. — Préparation. — On prépare l'ester chlorhydrique du diphenylphénylethyne carbinol (42) et le dérivé chloré du bis-p-méthoxyphénylethyne carbinol (56). 0,98 g du premier corps et 1,25 g du second sont réunis et mélangés intimement à 4,5 g de CO₃Na₂ anhydre ; la poudre est répartie dans 8 tubes de 12 mm de diamètre et y est tassée. Ces tubes sont plongés dans un bain d'huile à 80° dont on augmente progressivement la température à raison de 5° par demi-heure pendant 3,30 h ; puis on maintient pendant 5 heures à 115°. Au début, le contenu des tubes commence à rosir ; au bout de 1 heure des points foncés apparaissent dans la masse ; ensuite la coloration devient violacée et uniforme. On extrait le contenu des tubes ; une première chromatographie permet de séparer trois fractions, en entraînant au cyclohexane : a) une grande partie du rubrène simple qui passe en tête ; b) un mélange des rubrènes diméthoxylé LV et tétraméthoxylé XXXI ; c) un mélange de rubrène tétraméthoxylé XXXI avec un peu de rubrène diméthoxylé LV

et les satellites violacés (66) correspondant à chacun de ces corps. Les éluats *b* et *c* sont chromatographiés à nouveau, on sépare ainsi les traces de rubrène simple qui restait et la majeure partie du rubrène tétraméthoxylé XXXI. Les éluats correspondant au rubrène diméthoxylé LV sont réunis et chromatographiés une dernière fois ; on aboutit ainsi à 130 mg (5 p. 100) de produit solvaté par du cyclohexane. On purifie par recristallisation dans ce solvant.

$C_{44}H_{32}O_2 \cdot C_6H_{12}$, petits cristaux allongés orangés, $F_{inst} : 153^\circ - 154^\circ$.

Anal. : $C_{44}H_{32}O_2 \cdot C_6H_{12}$: Calc. p. 100 : C, 88,59 ; H, 6,55. — Tr. : C, 88,1 ; H, 6,4.

Par recristallisation dans un mélange éther-méthanol, on obtient le produit non solvaté :

$C_{44}H_{32}O_2$, bâtonnets rouge-orangé, $F_{inst} : 209^\circ - 210^\circ$.

Anal. : $C_{44}H_{32}O_2$: Calc. p. 100 : C, 89,16 ; H, 5,44. — Tr. : C, 88,9 ; H, 5,5.

Spectre U.-V. (benzène) (fig. 17) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 310 (5,09), 3,8 (3,19), 475 (3,75), 499 (3,98), 520 (3,97).

Propriétés. — Soluble dans le benzène (solvate), le cyclohexane (solvate) et l'éther ; peu soluble dans le méthanol et l'éthanol. Solutions rouge-orangé à fluorescence jaune-orangé en lumière U. V.

Endoperoxy-5,12 p-méthoxyphényl-5 triphényl-6,11,12 méthoxy-2 dihydro-5,12 naphtacène, LVI, $C_{44}H_{32}O_4$. — Préparation. — Cf. Valls (56).

$C_{44}H_{32}O_4$, losanges incolores, $F_{déc} : 220^\circ$.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 16) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 243 (4,65), 290 (4,12).

Propriétés. — Soluble dans le benzène ; peu soluble dans l'éther.

o-phénylène-11,12 chloro-5 diphenyl-6,12 dihydro-5,12 naphtacène, XLIX, $C_{36}H_{23}Cl$. — Préparation. — 53 mg de triphénynaphtacène, IV, solvaté sont dissous dans 4 cm³ d'une solution de chlore dans CCl_4 titrant 1,75 mg/cm³. Ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que la solution se décolore, et on obtient alors, après traitement, 40 mg (65 p. 100) de bâtonnets incolores, $F : 285^\circ$, qui sont recristallisés dans le benzène, $F_{inst} : 296^\circ - 297^\circ$.

$C_{36}H_{23}Cl$, bâtonnets incolores, $F_{inst} : 300^\circ - 301^\circ$.

Anal. : $C_{36}H_{23}Cl$: Calc. p. 100 : C, 88,06 ; H, 4,72 ; Cl, 7,22. — Tr. : C, 87,9 ; H, 4,7 ; Cl, 6,9.

Spectre U.-V. (alcool) (fig. 2) : λ_m m μ ($\log \epsilon$) : 250 (4,60), 324 (4,20), 348 (4,18).

Propriétés. — Soluble dans le benzène ; peu soluble dans l'éther.

Pyrolyse. — En opérant sur la flamme d'un bec, on obtient une résine violet-bleu contenant l'hydrocarbure bleu de Badoche (50) identifié par son spectre d'absorption.

Cyclisation en hydrocarbure bis-phénylénique XIX. — Quelques milligrammes du composé XLIX sont chauffés dans de l'acide acétique contenant un peu de SO_4H_2 pendant 3 heures au reflux ; on obtient une solution à forte fluorescence violet-bleu. Après traitement, on a un produit incolore. F_{inst} : 332°, identifié avec un échantillon d'hydrocarbure *bis*-phénylénique XIX (35). Le chauffage du dérivé XLIX au reflux dans la potasse méthylique donne le même résultat.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. ENDERLIN. — *C. R.*, 1933, **197**, 691.
- (2) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHE. — *C. R.*, 1931, **193**, 63.
- (3) Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN. — *C. R.*, 1932, **194**, 183.
- (4) Ch. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 1857.
- (5) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et G. BERCHET. — *C. R.*, 1927, **185**, 1085.
- (6) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN. — *C. R.*, 1928, **188**, 673.
- (7) Ch. DUFRAISSE et G. AMIARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945 [5], **12**, 1044.
- (8) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], **4**, 2061.
- (9) C. PINAZZI. — *C. R.*, 1947, **225**, 1012.
- (10) Ch. WEISSMANN, E. BERGMANN et L. HASKELBERG. — *J. Chem. Soc.*, 1939, 391.
- (11) J. MATHIEU et A. ALLAIS. — *Principes de Synthèse Organique*, 1^{re} édition, Masson et Cie, Paris, 1957, 142.
- (12) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHE. — *C. R.*, 1930, **191**, 104.
- (13) L. ENDERLIN. — *C. R.*, 1936, **203**, 192.
- (14) I. GILLET. — *C. R.*, 1949, **229**, 936.
- (15) G. BADGER, R. PEARCE, H. RODDA et I. WALKER. — *J. Chem. Soc.*, 1954, 3151.
- (16) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHE. — *C. R.*, 1931, **193**, 242.
- (17) M. BADOCHE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 2040.
- (18) Ch. DUFRAISSE et P. COMPAGNON. — *C. R.*, 1938, **207**, 585.
- (19) H. HOCK et S. LANG. — *Ber.*, 1944, **77**, 257.
- (20) F. SEUBOLD, Jr. et W. VAUGHAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3790.
- (21) R. CRIGEE. — *Ann.*, 1948, **560**, 127.
- (22) J. E. LEFFLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 67.
- (23) J. HINE. — *Physical Organic Chemistry*, 1^{re} édition, McGraw-Hill Inc., New York, 1956, 325.
- (24) H. WIELAND et J. MAIER. — *Ber.*, 1931, **64**, 1205.
- (25) A. V. TOBOLSKY et R. S. MESROBIAN. — *Organic Peroxides*, 1^{re} édition, Interscience publish. Inc., New York, 1954, 111.

- (26) F. WHITMORE et coll. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1535, 1586; 1941, **63**, 124; 1942, **64**, 1783; 1943, **65**, 1469.
- (27) G. W. WHELAND. — *Advanced Organic Chemistry*, 2^e édition, J. Wiley, New York, 1949, 475.
- (28) C. K. INGOLD. — *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 1^{re} édition, Cornell Univ., New York, 1953, 473.
- (29) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. PERRONNET. — *C. R.*, 1955, **241**, 142.
- (30) J. MATHIEU et A. ALLAIS (d'après Ch. DUFRAISSE). — *Principes de Synthèse Organique*, 1^{re} édition, Masson et C^{ie}, Paris, 1957, 477.
- (31) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. RIGAUDY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948 [5], **15**, 804.
- (32) L. FIESER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 2329.
- (33) M. BADOCHE. — *68^e Congrès des Sociétés Savantes*, 1935, 197.
- (34) Ch. DUFRAISSE, G. RIO et A. BURRIS. — *C. R.*, 1957, **244**, 2674.
- (35) J. PERRONNET. — *C. R.*, 1955, **241**, 1474.
- (36) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et R. BUCOURT. — *C. R.*, 1951, **233**, 1401.
- (37) B. RUTIMEYER. — *C. R.*, 1953, **237**, 621.
- A. ÉTIENNE et B. RUTIMEYER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1956 [5], **23**, 1595.
- (38) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ. — *C. R.*, 1935, **201**, 1394.
- (39) Ch. DUFRAISSE et P. COMPAGNON. — *C. R.*, 1938, **207**, 585.
- (40) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHE. — *C. R.*, 1931, **193**, 529.
- (41) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. M. DEAN. — *C. R.*, 1926, **182**, 1440.
- (42) J. ROBIN. — *Ann. Chim.*, 1931 [10], **16**, 421.
- (43) Ch. DUFRAISSE, J. MATHIEU et J. VALLS. — *C. R.*, 1958, **246**, 661.
- (44) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. RIGAUDY. — *C. R.*, 1948, **226**, 1773.
- (45) R. PANICO. — *Ann. Chim.*, 1955 [12], **10**, 695.
- (46) J. RIGAUDY et G. IZORET. — *C. R.*, 1954, **238**, 824.
- (47) E. CLAR et J. WRIGHT. — *Nature*, 1949, **163**, 921.
- (48) P. HERMANS. — *Introduction to theoretical organic Chemistry*, 1^{re} édition, Elsevier C^o, Amsterdam, 1954, 243.
- (49) R. SHRINER et R. FUSON. — *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 3^e édition, J. Wiley Inc., New York, 1948, 211.
- (50) M. BADOCHE. — *C. R.*, 1932, **194**, 1086.
- (51) Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932 [4], **51**, 132.
- (52) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. VALLS. — *C. R.*, 1954, **239**, 1101.
- (53) J. PERRONNET. — *C. R.*, 1956, **243**, 65.
- (54) A. V. TOBOLSKY et R. S. MESROBIAN. — *Organic Peroxides*, 1^{re} édition, Intersciences publish. Inc., New York, 1954, 111.
- (55) A. G. DAVIES, R. V. FOSTER et R. NERY. — *J. Chem. Soc.*, 1954, 2204.
- (56) J. VALLS. — *Thèse*, Paris, février 1954.
- (57) L. ENDERLIN. — *Ann. Chim.*, 1938 [11], **10**, 5.
- (58) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. VALLS. — *C. R.*, 1955, **240**, 2097.
- (59) TIFFEUAU et OREKHOFF. — *Bull. Soc. Chim.*, 1925 [4], **37**, 430.
- (60) W. E. BACHMANN et F. H. MOSER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1124.
- (61) J. HINE. — *Physical Organic Chemistry*, 1^{re} édition, MacGraw-Hill Inc., New York, 1956, 312.
- (62) G. W. WHELAND. — *Advanced Organic Chemistry*, 2^e édition, J. Wiley, New York, 1949, 513.
- (63) N. S. KHARASCH et O. REINMUTH. — *Grignard Reactions of non Metallic Substances*, 1^{re} édition, Prentice Hall Inc., New York, 1954, 965.

- (64) N. S. KHARASCH, A. FONO, W. NUDENBERG et A. POŠHKUS. — *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 775.
- (65) J. PERRONNET. — *C. R.*, 1957, **244**, 1053.
- (66) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. VALLS. — *C. R.*, 1955, **241**, 1427.
- (67) Ch. DUFRAISSE, R. BURET et R. GIRARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933 [4], 53, 782.
- (68) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. JOLLY. — *C. R.*, 1953, **236**, 2017.
- (69) Ch. DUFRAISSE et R. BURET. — *C. R.*, 1931, **192**, 1389.
- (70) Ch. DUFRAISSE et M. LOURY. — *C. R.*, 1935, **200**, 1673.
- (71) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ. — *C. R.*, 1936, **203**, 327; *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], **5**, 1260.
- (72) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], **6**, 1649.
- (73) M. BADOCHE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942 [5], **9**, 393.
- (74) M. BADOCHE. — *C. R.*, 1935, **200**, 750.
- (75) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et C. MACKALL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933 [4], **33**, 934.
- (76) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. VALLS. — *C. R.*, 1953, **237**, 769.
- (77) J. MATHIEU et A. ALLAIS. — *Principes de Synthèse Organique*, 1^{re} édition, Masson et C^{ie}, Paris, 1957, 57.

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES COMPOSÉS TRIHALOGÉNÉS CHLORE-BROME-IODE (*)

Par MAXIME GRAULIER

INTRODUCTION

Une des premières études sur le monochlorure d'iode est publiée en 1873 par J. B. Hannay (1). Depuis, les travaux concernant les halogénures d'iode sont nombreux. Rares cependant sont ceux qui traitent de la recherche d'une combinaison entre le chlore, le brome et l'iode. Campbell et Schemilt, en 1946 (2), tracent les isothermes pour l'équilibre solide-liquide du système I — Br — Cl, à 290°. Les phases solides présentes à cette température sont IBr , ICl_3 et des cristaux mixtes d'iode et de bromure d'iode.

Le présent travail a pour but la recherche et l'étude des composés trihalogénés de chlore, brome et iode d'une part, des halogénures mixtes métalliques d'autre part.

Il comprend deux parties :

1^o Essais de préparation de ces composés à l'état solide. On fait l'analyse thermique des systèmes binaires brome, halogénure d'iode et brome, halogénure métallique. Les chapitres successifs traiteront des systèmes :

$\text{ICl} - \text{Br}_2$ et $\text{ICl} - \text{IBr}$; $\text{ICl} - \text{AlBr}_3$; $\text{PbClF} - \text{PbBr}_2$; $\text{SbCl}_3 - \text{ICl}$; $\text{SbCl}_3 - \text{IBr}$; $\text{SbBr}_3 - \text{IBr}$; $\text{SbCl}_5 - \text{ICl}$; $\text{HCl} - \text{HI}$ et $\text{HBr} - \text{HI}$.

2^o Étude des réactions en solution non aqueuse du monochlorure et du trichlorure d'iode avec le bromure d'hydrogène et divers bromures métalliques. Trois méthodes physiques : conductivité, abaissement cryoscopique et absorption lumineuse suivent les réactions. Quatre solvants sont employés : alcool méthylique, acide acétique, nitrobenzène et acétonitrile.

La conductibilité équivalente des solutions dans les trois derniers solvants présente des anomalies. Nous essayons de les interpréter en précisant le rôle et l'importance de la solvatation des ions.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

PREMIÈRE PARTIE

ANALYSE

Les halogènes, le bromure d'iode et les chlorures d'iode, dissous dans l'eau sont réduits par une solution décinormale d'hydrazine. Après neutralisation en présence de réactif de Tichereau⁽¹⁾, les iodure, chlorure et bromure sont titrés potentiométriquement par le nitrate d'argent.

CHAPITRE PREMIER

Système monochlorure d'iode — brome. Étude de la réaction en fonction du temps.

Le monochlorure d'iode est préparé suivant les indications de Cor nog et Karges (3). Il est purifié par plusieurs cristallisations fractionnées. Le produit obtenu, qui titre plus de 99 p. 100 de ICl , fond à 27°2 . Le brome utilisé fond à $-7^{\circ}\text{3} \pm 0^{\circ}\text{1}$.

Le système monochlorure d'iode — brome est étudié par analyse thermique, mesures faites sous courant d'azote sec, avec un thermomètre au dixième de degré. Les mélanges chauffés au-dessus de leur point de fusion sont refroidis dans un vase à double paroi, avec agitation régulière. La vitesse de refroidissement dans ces conditions est de l'ordre du degré par minute.

Les mélanges liquides de chlorure d'iode et de brome sont tous homogènes. Le liquidus du système est constitué par deux branches rectilignes qui se coupent en un point d'eutectie ; composition pondérale : 50 p. 100 ICl , 50 p. 100 Br ; température : -16° . Le solidus est constitué par une droite entre 23 et 75 p. 100 de brome et par deux branches relatives à des cristaux mixtes de ICl contenant du brome et de brome contenant ICl .

D'une manière générale, on observe pour les courbes de liquidus et même pour la ligne eutectique des surfusions communément de 2° à 3° , mais pouvant atteindre jusqu'à 8° . Les points de cristallisation déterminés avec ou sans surfusion sont pratiquement les mêmes. Très rarement et lorsque les refroidissements sont très lents, 0°2 à 0°3 par minute,

⁽¹⁾ Solution de rouge neutre et de bleu de méthylène dans l'alcool.

on observe une élévation brusque de température correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$. Mais tous les points du diagramme correspondent aux équilibres avec α . Les cristaux de ICl β fondent à $13^{\circ}9$.

Les résultats donnent les courbes de la figure 1.

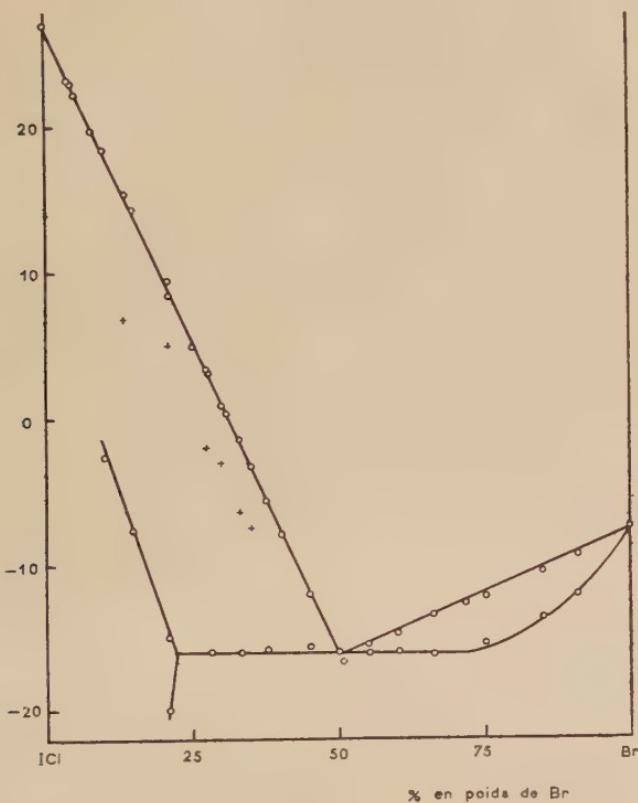


Fig. 1.

Étude de l'évolution du système ICl — Br en fonction du temps. — Les points des courbes d'analyse thermique sont obtenus immédiatement après le mélange. Si, par contre, on laisse les deux corps en présence, à 20° , pendant plusieurs jours, les points de cristallisation varient. Ceci nous a conduit à une étude systématique de la réaction entre ICl et le brome. Nous avons choisi un mélange contenant 50 moles de ICl pour 50 moles de brome, ce mélange correspondant approximativement à l'eutectique. Les variables sont la température et le temps. Le mélange liquide est placé dans un thermostat et maintenu à l'abri de l'humidité. Il est en communication avec une atmosphère d'azote par l'intermédiaire d'un tube desséchant. Le brome vapeur est

retenu par un réfrigérant ascendant. La température est 0° , 20° , 40° , 50° , respectivement. Le temps de réaction est limité à 200 heures. Nous dosons I, Br, Cl dans le liquide en fonction du temps. Voici les résultats figure 2.

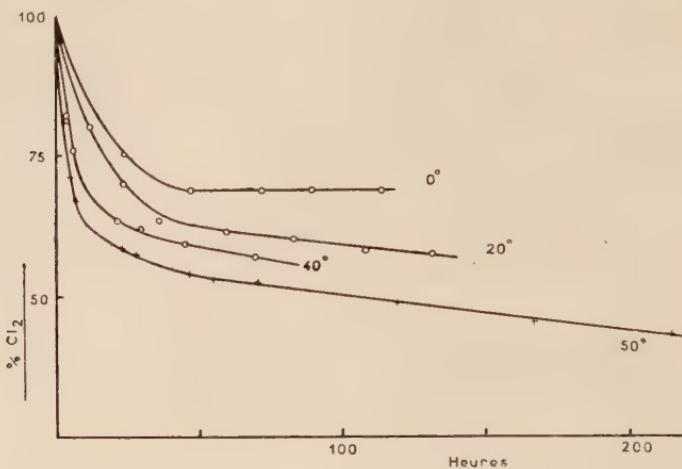
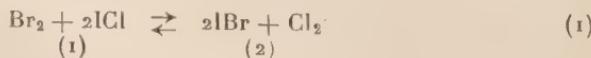


Fig. 2.

Dans tous les cas la perte de chlore, d'abord rapide, diminue peu à peu pour devenir faible et régulière après une quarantaine d'heures. Cette observation est confirmée par l'étude de la variation de la tension de vapeur en fonction du temps. Un tube laboratoire contenant le mélange à étudier, solidifié à -20° , est vidé puis mis en relation avec un manomètre et réchauffé à 23° . Il s'établit rapidement une pression égale à la somme des pressions partielles des constituants ICl et brome. Cette pression croît linéairement pendant environ 40 heures, puis très lentement ensuite. L'analyse de la phase liquide montre que l'augmentation de la pression correspond à un dégagement de chlore.

Nous admettons que le brome se substitue au chlore en formant IBr , mais on n'aboutit pas à une transformation totale car le chlore réagit sur IBr pour donner ICl et brome. Nous avons pu mettre en évidence cette dernière réaction en faisant réagir à 20° du chlore dilué par de l'azote sur IBr . La dilution est environ un volume de chlore pour dix volumes d'azote. IBr se liquéfie d'abord et peu à peu ICl cristallise sur les parois. Un excès de chlore pur forme immédiatement ICl_3 , même à -55° . On peut donc écrire :



La réaction (1) → (2) est plus difficile à mettre en évidence expérimentalement. Elle a été vérifiée cependant par l'essai suivant. Le mélange ICl — brome est laissé pendant une quinzaine de jours à 40° et 50° respectivement. Après élimination de l'excès de brome par distillation sous pression réduite, on fait cristalliser. Un solide se dépose, qui contient a moles de chlore, b moles de brome et $a + b$ moles d'iode. Ce sont des cristaux mixtes de ICl et IBr car le point de cristallisation commençante coïncide avec celui relevé sur le diagramme d'analyse thermique correspondant, pour les mêmes teneurs en ICl et IBr.

En vase ouvert, on n'aboutit pas à l'équilibre en raison de l'évaporation du chlore, mais on s'en approche car la réaction est très rapide de droite à gauche. A l'origine, la quantité de IBr est nulle. Elle croît peu à peu. Tant qu'elle est faible, l'évaporation du chlore est prépondérante, autrement dit la probabilité de rencontre d'une molécule de chlore avec une molécule de IBr est faible et la plupart d'entre elles s'échappent. A mesure que la quantité de IBr croît, le chlore a de plus en plus de chances de rencontrer une molécule IBr. Comme cette réaction est rapide, la teneur en chlorure d'iode décroît moins vite. Mais la réaction (1) → (2) n'est jamais stoppée en raison de l'évaporation du chlore qui ne devient jamais nulle.

Les vitesses des réactions directe et inverse sont très différentes. La réaction (1) → (2) est particulièrement lente, à l'opposé de la réaction (2) → (1) pratiquement instantanée. Il est en principe facile de déterminer la vitesse de la première. Cette détermination exigerait toutefois que nous connaissions les courbes, teneur en chlore fonction du temps, représentant l'équilibre. Pratiquement, seule la vitesse à l'origine est donnée sans ambiguïté par la tangente. Les valeurs respectives de ces vitesses à 0°, 20°, 40°, 50° sont :

$$\frac{dx}{dt} = 0,014 - 0,023 - 0,05 - 0,07.$$

La chaleur de réaction en phase gazeuse, à 25°, sous la pression atmosphérique montre que la réaction est endothermique dans le sens (1) → (2). De fait une élévation de température favorise la formation de IBr.

La variance de l'équilibre (1) est 3. La connaissance de la concentration d'un des constituants du mélange, de la température et de la pression définit donc le système. Dans un tube scellé sous vide, s'établit la pression, somme des pressions partielles des agents réactionnels. Le dosage dans la phase liquide de tels tubes laissés respectivement à 20°, 30°, 50° plusieurs semaines donne les résultats suivants :

Température	Moles p. 100 IBr	Kc
20°	10,7	0,041
30°	13	0,058
50°	16	0,083

La réaction du brome sur le monochlorure d'iode présente quelques caractères particuliers remarquables : très lente, elle est explicable par deux mécanismes ; l'un très séduisant consiste en l'intervention d'un ou plusieurs composés trihalogénés instables se décomposant très vite en chlore et IBr. L'existence de tels composés n'ayant été mise en évidence que dans des cas très particuliers, comme nous le verrons par la suite, on peut admettre un équilibre entre les quatre composés : $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{ICl} - \text{IBr}$, suivant (1).

CHAPITRE II

Système IBr — ICl.

La réaction entre ICl et le brome permet d'obtenir un mélange de ICl et de bromure d'iode. L'analyse thermique du système formé par ces deux composés indique la nature des phases solides, cristaux mixtes ou combinaison. *A priori*, il n'est pas impossible qu'il se forme

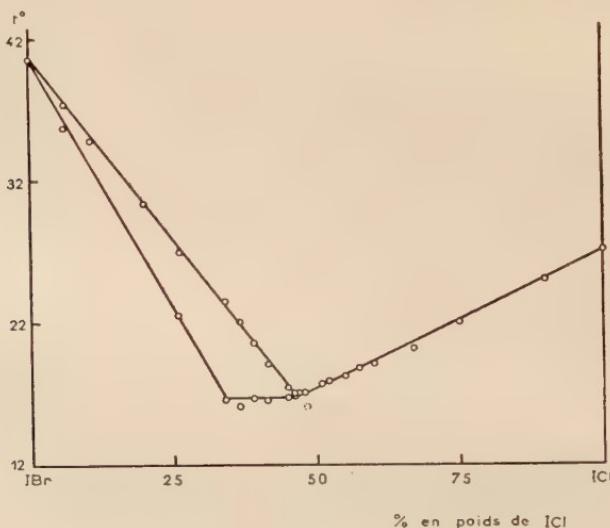


Fig. 3.

un ou plusieurs composés doubles, analogues aux bromochlorures de certains métaux.

Le bromure d'iode est préparé par action du brome en excès sur l'iode à 50°. Cet excès est éliminé par un courant d'azote sec. Le

produit obtenu, purifié par plusieurs recristallisations fractionnées fond à $40^{\circ}8 \pm 0^{\circ}2$.

Refroidissements et réchauffements des mélanges sont effectués dans un tube laboratoire, sous courant d'azote sec. Le diagramme de la figure 3 donne le liquidus et le solidus. Chlorure d'iode et bromure d'iode sont miscibles en toutes proportions. Le liquidus a deux branches presque rectilignes qui se coupent en un point eutectique : 47 g de ICl dans 100 g de mélange, $16^{\circ}5$. On observe le palier eutectique entre 33 et 47 g ICl p. 100. Au-dessous de 33 p. 100, une branche de solidus correspond à des cristaux mixtes de ICl dans IBr. Au-delà de 47 p. 100, la ligne eutectique ne se continue pas et toutes les courbes de refroi-

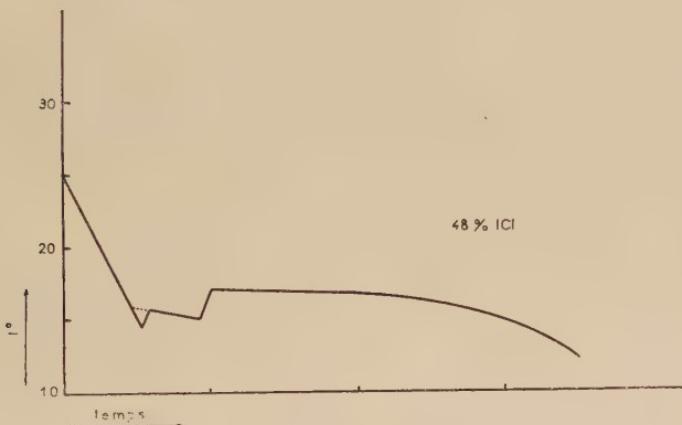


Fig. 3 bis.

dissements n'indiquent qu'un seul point de cristallisation, le palier correspondant étant très long. Nous admettons que le solidus se confond pratiquement avec le liquidus, formant un fuseau très aplati.

Une surfusion de quelques dixièmes de degré, parfois de 1° à 2° , est toujours observée. Aucune combinaison n'est mise en évidence.

Si nous appelons α les cristaux mixtes ayant la structure de IBr, et β ceux qui ont la structure de ICl, les cristaux mixtes limites contiennent respectivement : pour α , 33 p. 100 ICl ; pour β , 53 p. 100 IBr.

Lorsque le mélange titre entre 47 et 48 p. 100 de ICl, on peut observer une première cristallisation de α , suivie d'une remontée de température avec cristallisation de β . Le point correspondant à la cristallisation de α se place sur le prolongement du liquidus correspondant, en dessous du point d'eutaxie. Ainsi avec 48 p. 100 de ICl, une première cristallisation a lieu à $15^{\circ}8$ avec ou sans ensemençement de α . Puis la température s'élève et atteint un palier à 17° , correspondant à β (fig. 3 bis). Si au cours du refroidissement, on introduit

à 17°, des germes β, seul le palier correspondant est visible. Les cristaux mixtes de ICl et IBr peuvent donc exister comme phase solide métastable.

CHAPITRE III

Polyhalogénures métalliques.

Les travaux entrepris sur les composés polyhalogénés des types $M(X_2Y)_n$ ou $M(XYZ)_n$ où X, Y, Z représentent trois halogènes distincts et M un métal, sont aussi variés qu'importants. Les méthodes citées par les auteurs sont, d'une part l'étude en solution non aqueuse de la réaction entre un binaire halogéné et un halogénure métallique : étude spectroscopique, électrolytique ou conductimétrique qui permet de déterminer la stabilité de ces complexes, d'autre part l'analyse thermique.

Les chlorobromiodures de Cs, Rb, K, NH₄ furent les premiers obtenus. A. I. Popov et ses élèves se sont particulièrement attachés à l'étude des solutions par voie spectroscopique. Ils ont mis en évidence et étudié la stabilité des ions $IBrCl^-$; I_2Br^- ; I_2Cl^- ; IBr_2^- ; ICl_2^- (4) (5).

Citons aussi les travaux de Fialkov (6) (7) (8) (9) sur les composés du phosphore et de l'aluminium, ceux de Dess et Parry (10) (11) sur les composés d'arsenic et ceux plus anciens de Ruff (12) sur les composés d'antimoine. Ces références ne donnent qu'un faible aperçu des études faites. Cependant, hormis quelques exemples, elles ne concernent que des bihalogénures. Nous avons voulu porter nos efforts sur les trihalogénures.

Les études déjà publiées font remarquer que l'ion métallique d'un tel composé semble très électropositif et très gros. Les ions univalents Cs⁺, Rb⁺, K⁺ de rayon 1,65 Å, 1,49 Å, 1,33 Å sont parmi les plus gros.

Nous avons étudié respectivement les halogénures de Hg_{II}, Al_{III}, Pb_{IV} et Sb_{III} et v.

Réaction entre HgBr₂ et ICl. — Le bromure de mercure II est ajouté au chlorure d'iode fondu dans le rapport molaire 1/2. Le mélange est maintenu environ 1 heure à 30°, 35°, sous azote sec. Les produits de la réaction sont séparés par lavage au tétrachlorure de carbone. L'insoluble est du chlorure de mercure II, le tétrachlorure de carbone dissolvant IBr. La réaction suivante a donc lieu :



Action de ICl sur le bromure d'aluminium. — L'analyse thermique et l'étude physicochimique des systèmes ICl—AlCl₃ et IBr—AlBr₃ révèlent l'existence de deux types de composés :



Fialkov remarque que la conductivité de ICl croît très lentement, puis rapidement par addition de Al₂Br₆ et atteint un maximum pour 12-13 p. 100 en moles. Il n'en tire aucune conclusion (9).

Nous avons entrepris l'étude des systèmes AlBr₃—ICl et AlCl₃—IBr par analyse thermique. Le chlorure d'aluminium, pur, sublimé est un produit commercial. Le bromure d'aluminium est préparé sous courant d'azote sec par action directe du brome tombant goutte à goutte sur des feuilles d'aluminium dégraissées par CCl₄ et séchées à 110°. Le produit obtenu est bidistillé ; il fond à 97° ± 0°2. L'addition du bromure d'aluminium au chlorure d'iode se fait avec un grand dégagement de chaleur. Des mélanges contenant de 10 à 30 p. 100 de AlBr₃, nous extrayons par filtration, à 45° environ, des cristaux de AlCl₃ :



Le chlorure d'aluminium est insoluble dans le bromure d'iode.

Le chlorure d'iode joue le rôle d'un chlorurant très actif et se substitue totalement et sans intermédiaire au bromure métallique.

Composés du plomb. — Le chlorure de plomb II ne se dissout pas dans le bromure d'iode et peut être séparé en totalité par CCl₄.

L'étude des systèmes PbF₂—PbCl₂; PbF₂—PbBr₂ et PbCl₂—PbBr₂ révèle l'existence de composés d'addition de deux types : PbCl₂, PbF₂; PbBr₂, PbF₂; PbCl₂, PbBr₂ d'une part, 4PbF₂, PbCl₂; 4PbF₂, PbBr₂ et 3PbCl₂, PbBr₂ d'autre part. Rien n'étant signalé sur le système ternaire, nous avons envisagé d'ébaucher cette étude par l'analyse thermique PbClF—PbBr₂. Ce système est particulier. L'étude du ternaire PbCl₂—PbBr₂—PbI₂ eût en effet été plus fidèle au plan de travail tracé dans l'introduction, mais un commencement de décomposition de l'iodure de plomb dès sa température de fusion empêche de la réaliser.

Le fluochlorure de plomb est préparé par le procédé connu : une solution aqueuse saturée de chlorure de plomb est additionnée à une solution de fluorure de sodium. Le précipité, lavé plusieurs fois, est séché à l'étuve à 130°. Le point de fusion du produit obtenu est 600° ± 1°. Le bromure de plomb, produit commercial, fond à 372° ± 1°.

Les mélanges sont chauffés, dans un four électrique, jusqu'à fusion. Les températures sont repérées à l'aide d'un couple chromel-alumel étalonné entre 0° et 630°. Nous apprécions aisément le demi-millimètre

sur l'échelle du galvanomètre, ce qui revient à lire les températures à $0^{\circ}7$ près. Le liquidus du système montre deux branches qui se coupent en un point d'eutexie, température $363^{\circ} \pm 1^{\circ}$ pour la composition 15 moles PbClF et 85 moles PbBr₂ pour 100 moles ; le palier eutectique est observable sur les courbes de refroidissement des mélanges contenant de 5 à 70 p. 100 de PbClF (fig. 4).

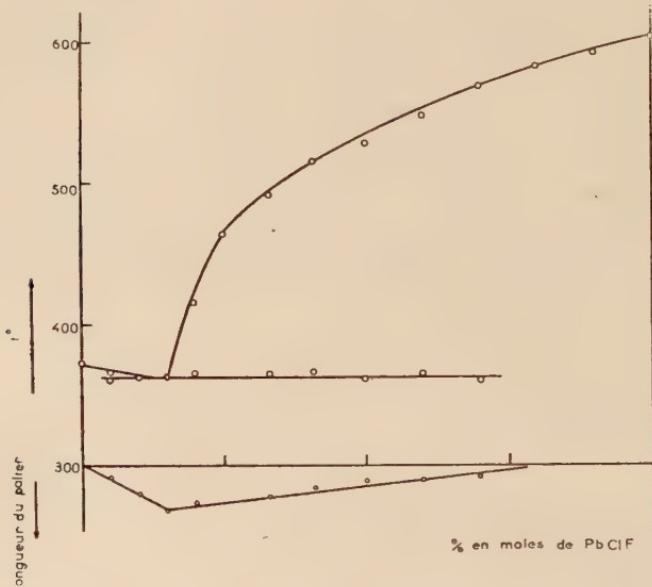


Fig. 4.

Composés de l'antimoine. — L'action du monochlorure d'iode sur SbCl₅ (Ruff, 1906 à 1915) conduit à deux composés d'addition : SbCl₅, 2ICl(SbCl₅I₂) et SbCl₅, 3ICl(SbCl₅I₃) (12). Nous avons jugé intéressant de compléter ces résultats par l'étude des réactions entre SbCl₅ et IBr et entre SbCl₃ et IBr, ainsi que les systèmes SbCl₃—ICl et SbBr₃—IBr.

a) **Système SbCl₃—ICl.** — La conductibilité élevée et le point de fusion très bas du trichlorure d'antimoine permettent de l'utiliser, fondu, comme solvant des binaires halogénés à condition que les réactions entre SbCl₃ et ces binaires soient précisées. C'est le but des analyses thermiques suivantes.

Le trichlorure d'antimoine « Prolabo » est distillé plusieurs fois sous courant d'acide chlorhydrique sec. Il fond à $73^{\circ}1 \pm 0^{\circ}1$. Par refroidissement à 20° des mélanges de SbCl₃ et ICl contenant de 7

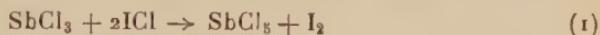
à 35 p. 100 de ce dernier, on précipite un complexe chloroiodé de formule $SbCl_8I_3$. L'analyse en est aisée. A titre d'exemple : prise d'essai de 175 mg ;

	I	Cl	Sb
Mesuré	85	63,2	26,8
Calculé . . . :	84,8	63	27,1

ICl est donc déchloré par le trichlorure d'antimoine :



En aucun cas, nous n'avons obtenu le chloroiodure de formule $SbCl_7I_2$, préparé par Ruff à partir de $SbCl_5$ et ICl. Les mécanismes de formation des deux chloroiodures d'antimoine à partir du pentachlorure semblent pourtant identiques. Si nous admettons le schéma réactionnel suivant :



nous devons aussi obtenir $SbCl_7I_2$ lorsque le taux de ICl dans le mélange décroît. Or il n'en est rien. Cette observation et certaines lacunes dans le diagramme d'analyse thermique $SbCl_5$ — ICl publié par Ruff en 1915 nous ont conduit à étudier ce système.

b) **Système $SbCl_5$ — ICl.** — L'addition de 6 g p. 100 de chlorure d'iode élève le point de fusion à 20°. La combinaison formée est donc très peu soluble dans le pentachlorure d'antimoine. La formule $SbCl_5$, 2ICl est vérifiée par le dosage du précipité cristallisant dans les mélanges contenant de 6 à 66 moles p. 100 de ICl. L'eutectique est observé à 20° pour des mélanges contenant de 2 à 60 moles p. 100 de ICl. La combinaison $SbCl_5$, 3ICl précipite lorsque la concentration en ICl atteint ou dépasse 75 p. 100. Une filtration vers 35° permet de l'isoler. Elle est peu soluble dans le chlorure d'iode à 27°. Les cristaux mixtes de $SbCl_5$, 2ICl et $SbCl_5$, 3ICl fondent, quelle que soit leur composition, à environ 62°.

Sur le diagramme n° 5 nous avons noté les points expérimentaux de Ruff et les nôtres. Les nouveaux points permettent de tracer le diagramme avec plus de précision mais les conclusions de cet auteur restent vraies.

c) **Système $SbCl_3$ — IBr.** — Cette étude a pour but de chercher s'il n'existe pas un chlorobromoiodure d'antimoine et de voir si IBr n'est pas réduit par $SbCl_3$, comme l'a été ICl.

Les mesures sont faites sous courant d'azote sec. Les mélanges chauffés au-dessus du point de fusion, sont refroidis avec agitation

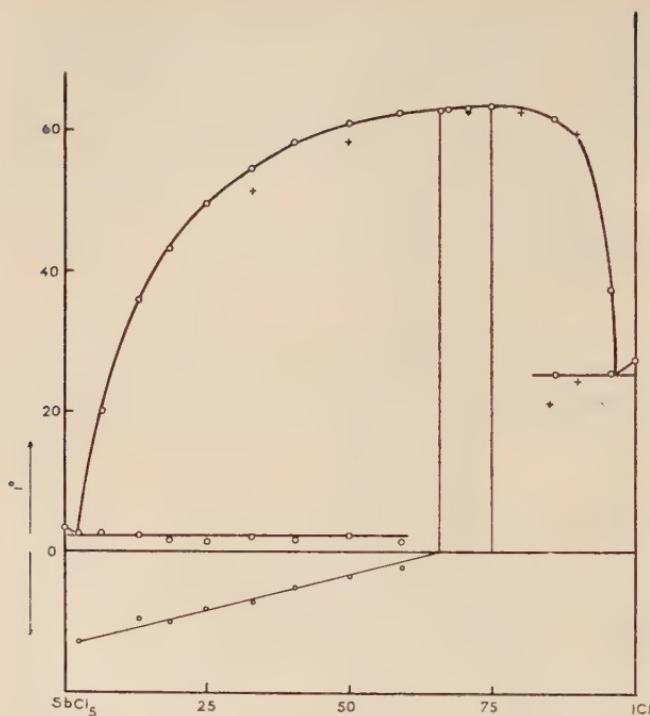


Fig. 5.

régulièr. Ils sont tous homogènes. Le liquidus du système est constitué par deux branches de courbe se coupant en un point, pour la composition 75 moles p. 100 de IBr et 25 moles p. 100 de $SbCl_3$. Ce point d'eutexie est à $30^\circ \pm 0^\circ 1$. Le solidus est le segment de droite correspondant à cet eutectique étendu de 37 à 95 p. 100 IBr et la branche de courbe relative à des cristaux mixtes $SbCl_3$ — IBr. Les cristallisations commençantes ont toujours lieu avec surfusion. Les points utilisés pour le tracé du diagramme (fig. 6) correspondent à une cristallisation provoquée par ensemencement, les germes étant de fins cristaux de $SbCl_3$ ou IBr, suivant que le mélange étudié appartient à l'une ou l'autre branche du liquidus.

Aucun composé n'est identifiable. Le bromure d'iode est un halogénant moins actif que ICl. Ce caractère est confirmé par les expériences suivantes.

d) Système $SbBr_3$ — IBr. — Le bromure d'antimoine est préparé par réaction directe du brome sur l'antimoine, sous courant d'azote sec. La réaction violemment exothermique est contrôlée par le débit lent du

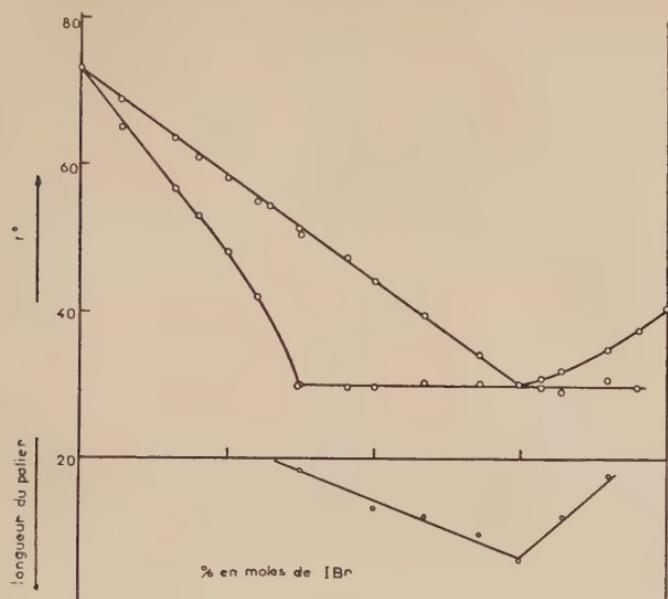


Fig. 6.

brome qui tombe goutte à goutte. Le bromure d'antimoine obtenu, distillé plusieurs fois, fond à $95^\circ \pm 0^\circ 1$. Les mélanges, chauffés à fusion, sont refroidis sous courant d'azote sec. Le liquidus du système est constitué par deux branches de courbe se coupant en un point pour la composition 72,5 IBr et 27,5 SbBr₃ pour 100 moles. Ce point d'eutectie est à $22^\circ \pm 0^\circ 1$. Le solidus est le segment d'ordonnée correspondant à cet eutectique de 20 à 80 p. 100 de IBr (fig. 7).

Les propriétés souvent analogues du monochlorure d'iode et du bromure d'iode laissent supposer une réactivité du même type sur les halogénures d'antimoine. Cependant alors que ICl oxyde le trichlorure d'antimoine et substitue le chlore au brome de SbBr₃ suivant la réaction :



IBr ne réagit ni sur SbBr₃ ni sur SbCl₃. Cette propriété des réactions du type IX + MX_n où M est un métal et X le chlore ou le brome, est générale.

e) Étude des mixtes SbCl₅ — IBr. — Les mélanges de SbCl₅ et IBr, chauffés à 40°, sont refroidis sous courant d'azote sec. Les températu-

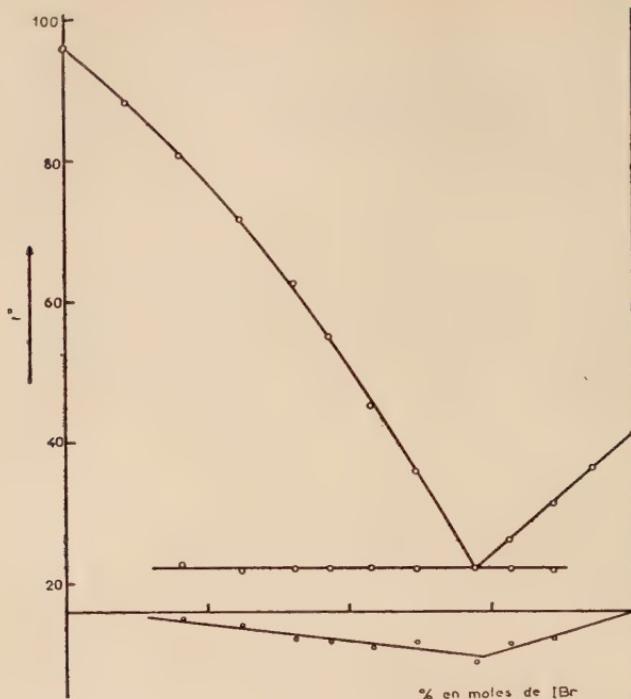


Fig. 7.

res de cristallisation commençante et finissante ne sont pas reproductibles en général et le plus souvent peu nettes. Une phase solide précipite vers 20°, pour les mélanges contenant de 10 à 75 p. 100 de bromure d'iode. Nous l'extraissons par filtration à 15°. Le composé obtenu est noir. Les prises d'essai destinées à l'analyse sont mises en solution dans l'hydrazine hydratée. Les halogènes sont dosés en milieu neutre par potentiométrie et l'antimoine déduit par différence. Exemples :

Poids de

la prise

d'essai . . .	91,5	Calc. . . .	165	Calc. . . .	146,2	Calc. . . .	125,5	Calc. . . .
I	21,8	22,8	41	41,35	38,8	36,7	31,7	31,5
Br	14,55	14,45	25,8	26	23,5	23,1	16	19,8
Cl	30,4	32	59,2	57,8	44,9	51	46,2	44
Sb	24,75	22,25	39	39,8	39	35,2	31,6	30,2

Ces résultats concordent avec la formule $\text{IBr} \cdot \text{SbCl}_5$ (calculés). La seule hypothèse satisfaisant à la fois l'analyse chimique et les aberrations de l'analyse thermique est celle d'une réaction équilibrée :



Le composé n'est pas recristallisable dans le tétrachlorure de carbone. La cryoscopie dans le trichlorure d'antimoine montre que le corps est monomère. Voici les nombres :

m	ΔT	M
1,598	0°60	490
3,7	1°35	505
3,83	1°40	504

Une confirmation de la réaction (1) est donnée par la variation de la conductivité d'une solution de bromure d'iode dans le trichlorure d'antimoine fondu. Elle s'élève par addition de SbCl_5 , passe par un maximum très aplati correspondant aux proportions équimoléculaires des agents réactionnels puis décroît linéairement.

La combinaison SbCl_5 , IBr peut satisfaire soit à la coordinence 4, soit à la coordinence 6, les deux formules possibles étant $(\text{SbCl}_4)(\text{IBrCl})$ et (SbCl_5Br) (I). Nous avons envisagé de résoudre cette question par cryoscopie dans l'eutectique $\text{SbCl}_3 - \text{IBr}$ susceptible de contenir un ion commun. Les abaissements cryoscopiques des solutions contenant 1 g de SbCl_5 , IBr pour 100 g de SbCl_3 sont différents de 0°1 environ suivant que l'on a affaire à une forme ou l'autre. La température de l'eutectique considéré comme solvant étant déterminée avec une précision à peine supérieure à cet écart, il nous est difficile de conclure.

CHAPITRE IV

Systèmes aux halogénures d'hydrogène.

Klemenc et Kohl, en 1927 (13), ont mis en évidence, dans un domaine de température donné, l'existence d'un composé H_2BrCl . Ils opéraient par mesure de tensions de vapeur. Ce travail nous a incité à entreprendre l'étude des réactions entre HCl et HI d'une part, HBr et HI , d'autre part, notre but étant l'étude du ternaire $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$, en vue d'obtenir des halogénures mixtes d'hydrogène. Une telle combinaison serait en solution aqueuse l'acide dont les sels de Cs , Rb , K , NH_4 ont déjà fait l'objet de préparations.

L'analyse thermique des systèmes $\text{HCl} - \text{HI}$ et $\text{HBr} - \text{HI}$ pose un

premier problème : la détermination des masses des corps mis en présence. Nous avons le choix entre la très classique méthode volumétrique de Baume (14) reprise par W. Graff (15) et la méthode par pesée hydrostatique de Varga (16). Les deux méthodes mettent en jeu un appareillage compliqué et fragile. Nous avons opté pour une troisième qui consiste à mesurer les volumes des liquides à température donnée.

A cet effet, nous avons construit et gradué un tube dans lequel nous condensons les gaz étudiés. Ce tube est placé dans une enceinte à température constante, nous lisons le volume d'halogénure d'hydrogène liquide qu'il contient. La densité des trois halogénures mis en jeu étant parfaitement connue en fonction de la température, la masse s'en déduit.

Les gaz sont ensuite introduits dans le tube à réaction. L'analyse thermique du mélange terminée, on recueille toujours quantitativement les hydracides dans des solutions de soude et effectue une vérification des pourcentages par dosage de Cl, Br et I. Les résultats furent toujours satisfaisants et les écarts inférieurs à 1 p. 100. A titre indicatif, en voici quelques-uns :

	Volume (ml)	Tempé- rature	Calc.	Dosage
HCl	3,8	— 90°	4,58	4,60 g p. 100
	3,0	— 90°	3,61	3,56 "
HCl — HI .	3,6	— 85°		
	2,6	— 37°	32,9	33,3 mol. HI p. 100
HBr — HI . .	6	— 67°		
	7	— 36°	51	51,5 mol. HI p. 100

Chaque composition pondérale d'un mélange est donc déterminée par deux méthodes différentes.

Les températures sont repérées par un couple cuivre-constantan. Étalonné entre 0° et — 200° pour l'étude du système HCl — HI, la lecture est faite à 0°4 près, ce qui correspond à un écart de 1 mm sur l'échelle graduée. Étalonné entre 0° et — 120° pour l'étude du système HBr — HI, la lecture est faite pratiquement à 0°2.

Préparation des halogénures d'hydrogène. — HCl est obtenu en faisant tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique à 66° Baumé sur de l'acide chlorhydrique baignant du chlorure de sodium. Le chlorure d'hydrogène ainsi formé traverse un barboteur à acide sulfurique et deux colonnes de chlorure de calcium.

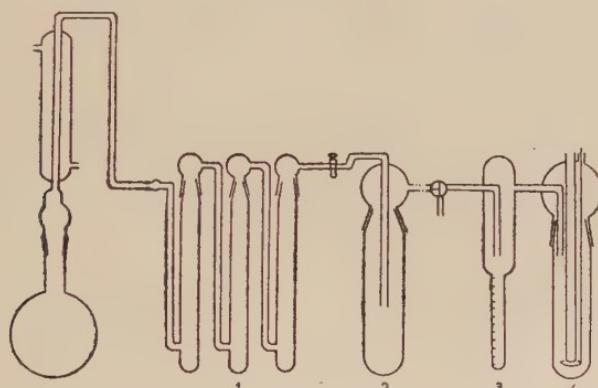
HBr est préparé par action du phosphore rouge humide sur le brome. Un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant contient une solution de brome et de phosphore rouge dans le tétrachlorure de carbone. Quelques millilitres d'eau sont ajoutés. A froid la formation de HBr est faible, mais le dégagement devient abondant à 60°. HBr ainsi obtenu

passe sur plusieurs colonnes à P_2O_5 et sur une colonne contenant de la laine de verre et de la porcelaine pilée pour arrêter les vésicules de tétrachlorure de carbone (1).

HI est préparé par un procédé analogue.

Deux ou trois distillations fractionnées purifient les gaz HCl — HBr — HI que l'on introduit dans le tube laboratoire contenant un agitateur et le couple thermoélectrique. Ce tube laboratoire entouré de plusieurs enceintes, dont une partiellement vidée, est refroidi dans l'azote liquide.

Le schéma n° 8 figure dans le montage.



- 1. tubes desséchants
- 2. piege
- 3. tube gradué
- 4. tube laboratoire

Fig. 8.

Les densités des halogénures d'hydrogène sont fournies par Landolt (17) :

$$d_{HCl} = 1,187 (1 + 0,00268 (T_0 - T)) \quad T_0 = -85^{\circ}8$$

$$d_{HBr} = 2,157 (1 + 0,0041 (T_0 - T)) \quad T_0 = -68^{\circ}7$$

$$d_{HI} = 2,779 (1 + 0,0043 (T_0 - T)) \quad T_0 = -35^{\circ}7$$

Les points de fusion que nous avons obtenus sont en accord avec les déterminations récentes :

$$F_{HCl} = -112^{\circ} \pm 0^{\circ}5$$

$$F_{HBr} = -87^{\circ} \pm 0^{\circ}5$$

$$F_{HI} = -50^{\circ} \pm 0^{\circ}5$$

(1) Méthode couramment utilisée au laboratoire.

Système HCl—HI. — Afin de repérer les températures de cristallisation avec le plus de certitude possible, chaque expérience comporte plusieurs refroidissements et réchauffements, les vitesses de chacun d'eux étant variables d'une mesure à l'autre, de $0^{\circ}4$ à 1° par minute. Le liquidus du système comporte deux branches de courbe pratiquement rectilignes se coupant en un point eutectique pour 21 à 22 moles de HI dans

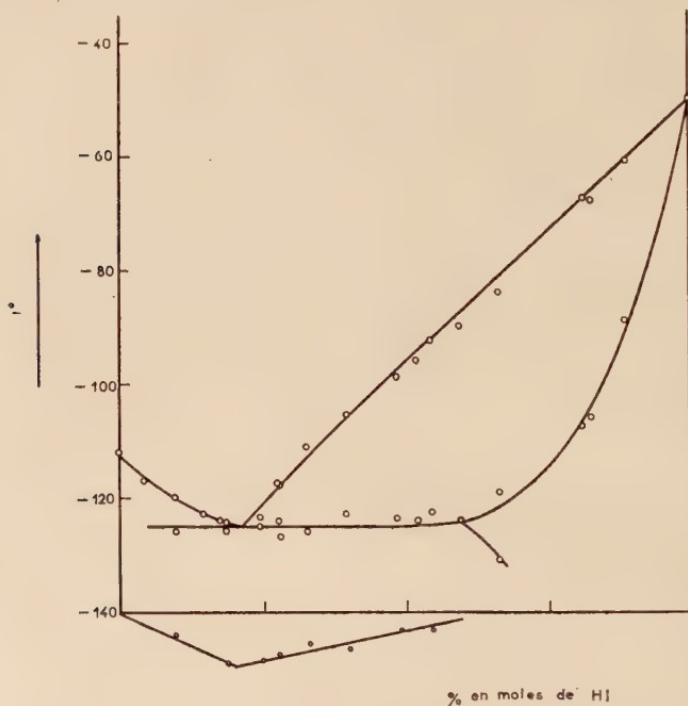


Fig. 8 bis.

100 moles du mélange, température — 125° . Le palier eutectique est observé pour des compositions molaires allant de 10 à 60 HI p. 100. Une branche relative à des cristaux mixtes de HCl dans HI est observable lorsque le mélange contient plus de 60 p. 100 de HI (fig. 8 bis).

Système HBr—HI. — Son étude est effectuée dans les mêmes conditions que la précédente, avec le même appareil. Les résultats sont analogues. Le palier eutectique est observé pour des mélanges contenant de 55 à 95 moles de HBr pour 100 moles. Il est à -92° et correspond sensiblement à la composition molaire suivante : 30 p. 100 HI ;

70 p. 100 HBr. Pour un pourcentage de HBr inférieur à 55, des cristaux mixtes de HBr dans HI se forment (fig. 9).

L'analyse thermique de ces deux systèmes ne décèle l'existence d'aucun composé d'addition, contrairement au système HCl — HBr.

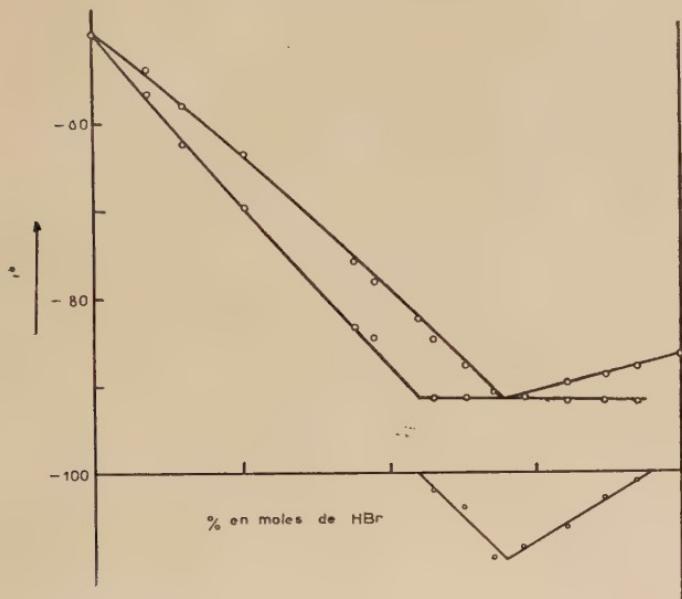


Fig. 9.

CHAPITRE V

Application de la loi de Raoult aux systèmes binaires étudiés.

La loi de Raoult ne s'applique bien qu'aux solutions dont la concentration est en général inférieure à 3 g pour 100 g de solvant et même parfois inférieure à 1 g p. 100 g. Cependant presque tous les diagrammes étudiés présentent la caractéristique commune d'avoir des liquides rectilignes. Nous pouvons donc utiliser la loi de Raoult sans restriction. Nous l'appliquons sous la forme $T = kc/M$, c étant la concentration de la solution en grammes p. 100, M la masse moléculaire

laire du soluté, k la constante cryoscopique du solvant, donnée par les tables :

Solvant	k	Solvant	k
Br	97,1	HCl	49,8
ICl	109,8	HBr	94,1
SbBr ₃ . . .	279	HI. . . .	202,6
SbCl ₃ . . .	184		

CONSTANTE CRYOSCOPIQUE DE IBr. — La constante cryoscopique de IBr est difficile à déterminer. En effet, le bromure d'iode fond à 41° environ. A cette température un début de décomposition apparaît. La tension de vapeur étant très élevée et la vapeur étant plus riche en brome qu'en iode, le point de cristallisation mesuré au cours de deux expériences successives n'est plus le même. Cependant les diagrammes thermiques étudiés permettent le calcul approximatif de la constante cryoscopique de IBr.

Considérons les systèmes SbBr₃ — IBr et SbCl₃ — IBr. L'addition de 5 g. p. 100 de trichlorure d'antimoine abaisse le point de fusion de IBr de 3°2. L'addition de 5 g p. 100 de bromure d'antimoine l'abaisse de 3°5. Si les halogénures d'antimoine sont monomères, la constante cryoscopique de IBr qu'on en déduit est respectivement 150 et 135. Un calcul analogue concernant les systèmes ICl₃ — IBr et ICl — IBr donne $k_{IBr} = 160$ et 156, si ICl₃ est dissocié totalement et si ICl est dimère. Ces deux hypothèses sont très vraisemblables ; ICl₃ est en effet dissocié en deux ions dans la quasi-totalité des solvants usuels ; ICl est sous la forme I₂Cl₂ dans le brome.

La constante cryoscopique de IBr est donc voisine de 150. Une détermination plus précise nous a semblé aléatoire.

HALOGÉNURES D'HYDROGÈNE. — Le poids moléculaire de HCl dans HI liquide correspond à la formule H₂Cl₂ ; celui de HBr dans le même solvant et celui de HI dans HBr correspondent à une association voisine de 4 et 6 molécules respectivement. Dans les calculs précédents, nous n'avons pas tenu compte de la formation de cristaux mixtes en cours de cristallisation ; ces calculs sont cependant valables en première approximation.

CONCLUSION

Le chlorure d'iode réagit sur un bromure métallique pour donner le chlorure correspondant et du bromure d'iode. Il réagit aussi, mais très lentement sur le brome suivant la réaction équilibrée :



Les chloroiodures d'antimoine sont préparés à partir des chlorures III et V de ce même élément.

Un chlorobromoiodure d'antimoine analogue au trihalogénure de phosphore préparé par Fialkov (9) est mis en évidence à partir des mélanges de IBr et SbCl₅.

Cependant, nous n'avons pas obtenu les résultats escomptés, les diagrammes d'analyse thermique ne révélant pas de combinaison entre l'iode, le brome et le chlore. Un tel composé, vraisemblablement instable a plus de chances d'être mis en évidence par des méthodes moins directes, notamment l'étude en solution non aqueuse des halogénures d'iode et d'hydrogène.

DEUXIÈME PARTIE

Dans cette partie, nous traiterons exclusivement des réactions en solution.

Après avoir, dans un premier chapitre, étudié les anomalies de conductibilité des divers halogénures métalliques, du bromure d'iode et des chlorures d'iode, nous étudierons successivement les systèmes ICl₃ — HBr ; ICl₃ — Br₂ ; ICl₃ — IBr ; ICl — MBr_n et ICl₃ — MBr_n.

Trois méthodes de mesure nous permettent de mettre en évidence les réactions : l'abaissement cryoscopique, l'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde et la conductibilité électrique des solutions. Cette dernière méthode mérite un rappel sommaire.

La théorie de Debye-Hückel a servi de base à Onsager pour le calcul de la conductibilité équivalente d'une solution en fonction de la conductibilité équivalente limite, de la constante diélectrique, de la viscosité et de la température T du solvant. Dans le cas particulier d'un sel formé de deux ions univalents dont les dimensions sont indépendantes du solvant :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82,4}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta} + \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \Lambda_0 \right] \sqrt{c}.$$

Cette expression n'est valable que si l'électrolyte est fortement dissocié. Elle s'applique donc bien dans un domaine de concentration ne dépassant pas 0,01 mole par litre. Si l'électrolyte est insuffisamment dissocié, la pente de la droite d'équation $\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{c}$ est plus forte que ne l'indique le coefficient α . Le calcul de la conductibilité équivalente Λ_0 est alors plus compliqué. Fuoss écrit (18) :

$$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - \alpha \sqrt{c}),$$

γ étant le rapport des ions libres à la concentration.

Shedlovsky propose d'autre part :

$$\Lambda = \theta \Lambda_0 - \alpha \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \sqrt{1-\theta};$$

θ étant le coefficient de dissociation.

Dans ces deux dernières méthodes l'introduction de fonctions auxiliaires simplifie le calcul de γ .

La loi de Stokes est applicable au déplacement d'un ion de grosseur donnée dans un solvant, la vitesse des ions étant généralement faible. Il est donc possible de calculer le rayon, si l'on connaît la conductibilité équivalente de l'ion. En effet, dans un champ électrique E , un ion de charge e et de valence ε prend un mouvement accéléré, vite freiné par la résistance du solvant. Soit v la vitesse atteinte :

$$\begin{aligned} E \cdot \varepsilon \cdot e &= R \cdot v \\ E \cdot \varepsilon \cdot e &= 6\pi\eta rv \\ r &= E \cdot \varepsilon \cdot e / 6\pi\eta v. \end{aligned}$$

Soit Λ_0 la conductibilité équivalente à dilution infinie, Λ_a et Λ_c les contributions respectives de l'anion et du cation :

$$v_a = \Lambda_a E / F; \quad F = \text{I Faraday}$$

donc :

$$r_a = F \cdot E \cdot e / 6\pi\eta\Lambda_a.$$

De ce rayon on déduit facilement la solvatation.

Un tel calcul exige la détermination précise de la conductibilité de l'ion considéré. Nous n'avons pas suffisamment de mesures pour déterminer avec sûreté la contribution d'un ion donné à la conductibilité équivalente expérimentale d'un composé. Nous ne donnerons qu'un aperçu qualitatif de la solvatation des ions dans nos expériences.

CHAPITRE PREMIER

1^o Choix des solvants. — Le choix d'un solvant pour notre travail suppose un compromis entre plusieurs exigences : résistance à l'halogénéation et à la solvolysé, hydratation lente par la vapeur d'eau atmosphérique. De plus une constante diélectrique élevée et une faible viscosité sont nécessaires pour l'étude de la conductibilité des solutions. Nous avons utilisé l'acide acétique, le nitrobenzène, l'acétonitrile et l'alcool méthylique, qui conviennent.

L'acide acétique R.P. pour analyses, additionné d'anhydride, est distillé deux fois pour éliminer les dernières traces d'eau.

Le nitrobenzène préalablement lavé à l'acide sulfurique normal puis à l'eau est distillé sur du chlorure de calcium.

L'alcool méthylique est distillé sur du calcium, l'acétonitrile sur P_2O_5 . Voici les caractères utiles de ces quatre solvants et de l'eau.

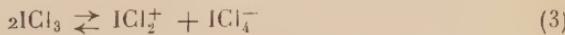
TABLEAU I

Solvant	F°	E°	$d_{20/4}$	Λ (25°)	ϵ (25°)	η (poises) (25°)	α_{Onsager} (25°)
CH_3COOH .	16,7	118,1	1,049	$0,5 \cdot 10^{-8}$	6	0,01155	$10,83 \Lambda_0 + 167,75$
$C_6H_5NO_2$.	5,7	210	1,203	$1,2 \cdot 10^{-8}$	34,99	0,0183	$0,80 \Lambda_0 + 44,7$
CH_3OH . .	— 97,7	64,7	0,792	$3 \cdot 10^{-7}$	33	0,00555	$0,845 \Lambda_0 + 150$
CH_3CN . .	— 41	81,6	0,783	$5 \cdot 10^{-8}$	36,7	0,00344	$0,719 \Lambda_0 + 229$
H_2O . . .	0	100		$4 \cdot 10^{-8}$ (18°)	78,54	0,008937	$0,226 \Lambda_0 + 59,8$

2° **Méthodes de dosage.** — Les résultats des dosages courants — Cl, Br, I — sont corrects pour nos produits dissous dans CH_3COOH , CH_3CN et CH_3OH qui sont miscibles à l'eau. Une cause d'erreur provenant de la non-miscibilité du nitrobenzène dans l'eau est éliminée en étendant les solutions à doser dans une grande quantité d'eau.

3° **Solutions dans l'acide acétique.** — Les mesures de conductibilité des solutions de bromure d'iode et de chlorure d'iode dans CH_3COOH sont faites dans une cellule à électrodes de platine poli. Les courbes représentant la fonction $\Lambda = f(\sqrt{c})$ sont de deux types, distinguant IBr , ICl , HCl de HBr et ICl_3 . Les trois premières sont du type Arrhénius-Walden, l'ionisation croissant lorsque la concentration tend vers 0. Les deux dernières présentent un minimum pour des valeurs de la concentration respectivement égales à 0,022 et 0,05 mole par litre.

Le trichlorure d'iode en solution dans l'acide acétique est dissocié. De tous les équilibres possibles proposés (19 à 24) :



Les deux derniers retiennent notre attention. L'ion ICl_4^- , réaction 3, est suggéré par l'existence des composés du type ICl_4H . Il est d'autre part mis en évidence par les mesures de conductibilité de ICl_3 liquide (24). Cependant ICl_3 a un poids moléculaire de 117 dans CH_3COOH , ce qui

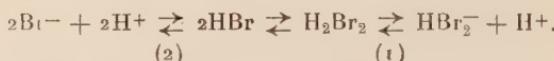
le fait apparaître comme dissocié. La réaction (3) est donc à rejeter dans ce cas. (4) est l'équilibre le plus probable et le plus généralement admis pour la dissociation de ICl_3 .

La branche de courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$, pour $c > 0,05$ mole par litre peut être attribuée à une ionisation secondaire, l'ion ICl_2^+ se scindant en plusieurs ions, par exemple : I^{+++} et 2Cl^- . Ce phénomène a lieu en général en solution diluée. Il explique la forte croissance de la conductibilité et de l'abaissement cryoscopique parfois constatés lorsque la concentration tend vers 0 (fig. 10).

Mais il peut aussi intervenir lorsque la concentration croît.

Le bromure d'hydrogène

en solution acétique est dimère avec dissociation partielle. En effet le poids moléculaire trouvé par cryoscopie est voisin de 140 ($\text{HBr} = 81$). La variation de la conductibilité équivalente de ces solutions peut s'interpréter par l'existence de deux réactions d'ionisation, l'une du dimère (1), l'autre du monomère (2), chacune d'elles intervenant de façon prépondérante suivant le domaine de concentration considéré :



L'extrapolation pour $c = 0$ des courbes donnant la conductibilité équivalente est très délicate, l'ionisation tardant toujours à se manifester (fig. 10 bis). La substitution dans l'équation d'Onsager de la valeur Λ_0 obtenue en extrapolant les courbes expérimentales, donne des valeurs de α très supérieures à la pente à l'origine mesurée α_p . Autrement dit, Λ_0 expérimental est très inférieur à la conductibilité équivalente limite théorique, ce qui suppose une solvatation des ions très élevée. La faible valeur de la constante diélectrique de CH_3COOH permettait de le prévoir.

Le tableau II résume les résultats.

TABLEAU II

	Λ_0	α_{Onsager}	α_p
ICl_3	—	200	30
HBr	1,50	184	30
HCl	0,25	170	5,3
ICl	0,08	168,5	0,53
IBr	0,15	169,3	1,5
Cl_2	0,20	171,4	2,7
Br_2	0,45	172,5	4,0
SbBr_3	0,10	169,6	0,8
SbBr_4	0,30	171	3,1

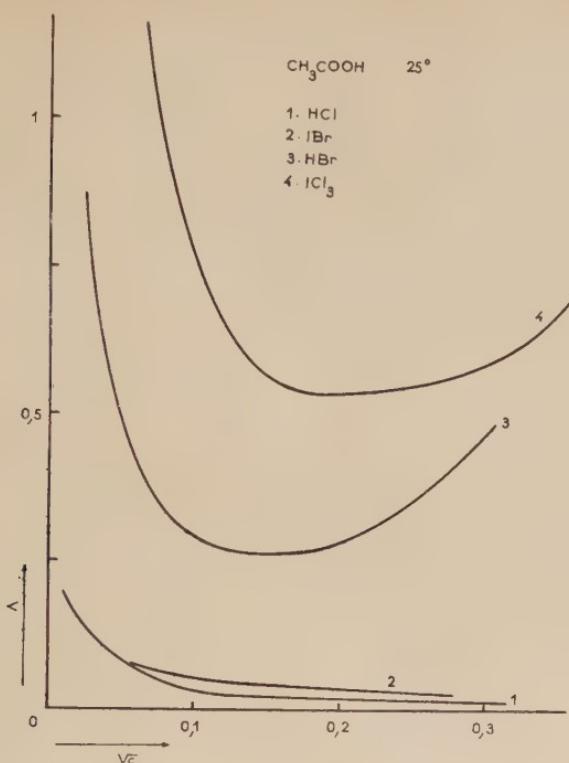


Fig. 10 bis.

4^o Solutions dans le nitrobenzène. — Les courbes $\Lambda = f(\sqrt{c})$ pour $0,02 \leq \sqrt{c} \leq 0,2$ sont de trois types :

a) normales (loi de Walden) : ICl et ICl_3 ;

b) manifestant un minimum anguleux : PCl_5 ;

c) manifestant un minimum et un maximum anguleux : AlCl_3 — AlBr_3 . La figure 11 les représente. Le tableau III indique les valeurs de α et de Λ_0 .

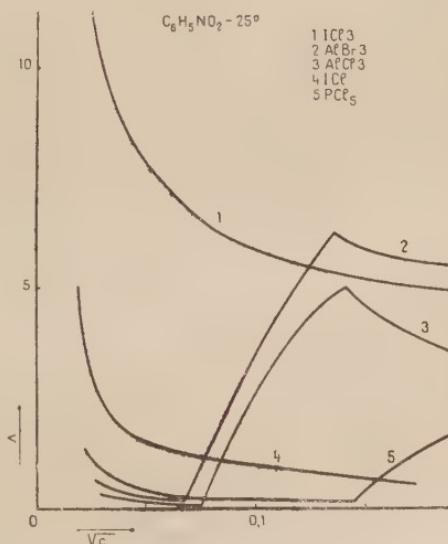


Fig. 11.

TABLEAU III

	Λ_0	α	α_p
ICl_3	25	65	620
ICl	16	57	750
PCl_5	3	46,3	83
AlBr_3	1,5	46,1	54
AlCl_3	1,0	45,5	33

La croissance de la conductibilité équivalente lorsque la concentration des solutions est supérieure à celle correspondant au minimum peut être attribuée à deux phénomènes :

a) Variation de la polymérisation des molécules ou des ions du sel dissous.

b) Variation de la solvatation des ions.

Les mesures cryoscopiques dans le nitrobenzène peuvent éventuellement préciser la validité de la première des hypothèses. Elles montrent que AlBr_3 et AlCl_3 sont associés. Les ions forment donc des agrégats contenant beaucoup de molécules. Chacune de ces particules a une charge élevée qui tend à accroître la mobilité. En effet, cette charge est proportionnelle au volume tandis que la résistance au déplacement est proportionnelle au rayon de l'ion. En général, l'association croît avec la concentration, donc, à très grande dilution, la conductibilité équivalente s'élève puis décroît lorsque la concentration atteint une valeur critique.

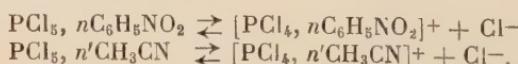
Les solutions de AlCl_3 dans l'acétonitrile se distinguent des solutions dans le nitrobenzène. En effet, la conductibilité équivalente des premières croît à partir de 0,0004 mole par litre et passe par un maximum très aplati quand la concentration atteint 0,0185 mole par litre. Elle est donc du type décrit par la théorie des ions associés.

Par contre, la conductibilité équivalente de AlCl_3 dans le nitrobenzène décroît d'abord, puis croît lorsque la concentration atteint 0,0061 mole par litre. D'autre part, les ions ou les molécules de AlCl_3 sont d'autant plus associés dans le nitrobenzène que la dilution est grande, ce qui est contradictoire avec une croissance de la conductibilité équivalente. La théorie des « micelles ioniques » est donc insuffisante pour expliquer le phénomène.

Cette hypothèse n'est pas valable pour les solutions de PCl_5 , ce dernier étant totalement dissocié suivant la réaction (fig. 12) :



ou plus vraisemblablement :



La conductibilité équivalente des solutions de PCl_5 dans le nitrobenzène ou dans l'acétonitrile s'élève et le minimum se déplace vers les faibles concentrations lorsque la température croît. Dans le nitrobenzène, ce minimum correspond respectivement à des concentrations de 0,0205 et 0,0195 mole par litre pour 25° et 45°. Dans l'acétonitrile, il correspond à 0,027, 0,025 et 0,012 mole par litre pour 0°, 25°, 45°. Ces faits s'accordent avec une diminution brusque de la solvatation lorsque la concentration atteint la valeur critique. En effet un ion très solvaté

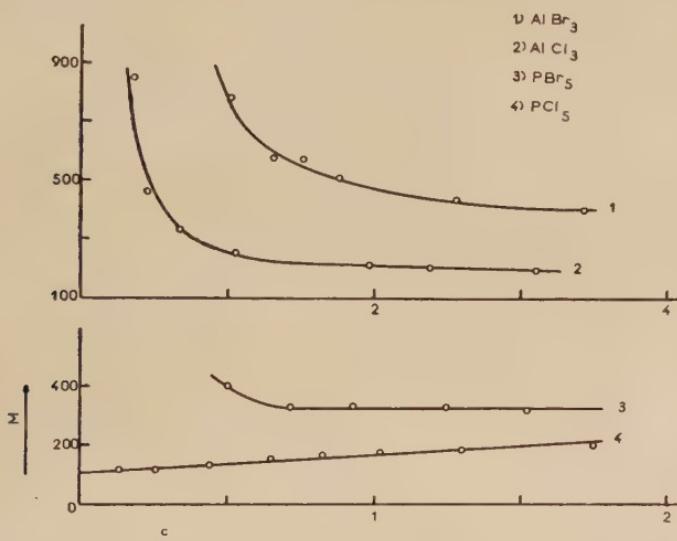


Fig. 12.

est d'autant plus stable que le milieu est dilué et la température basse. Il se décompose en plusieurs ions moins solvatés ou libres lorsque la concentration ou la température croît.

Les deux hypothèses admises peuvent expliquer les caractères particuliers de la conductibilité des halogénures considérés, dans l'acétonitrile et le nitrobenzène. La conductibilité des solutions de AlCl_3 dans ces solvants est due principalement à l'association des ions ; celle des halogénures de phosphore est due à une variation de la solvatation en fonction de la concentration. La connaissance du nombre exact de molécules du solvant liées à l'ion permettrait de déterminer quantitativement cet effet.

5° Solutions dans l'acétonitrile. — La plupart des résultats sont mentionnés au paragraphe précédent. Les solutions de monochlorure

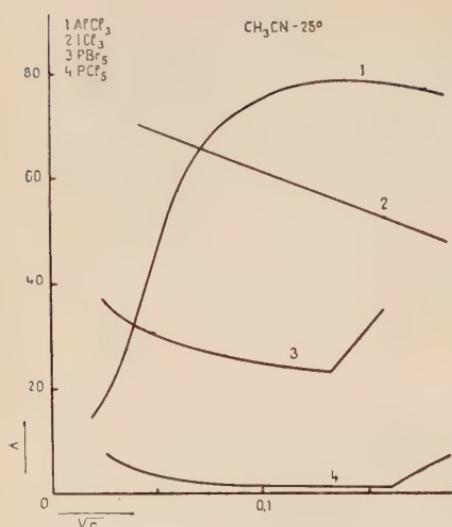
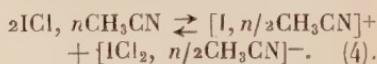


Fig. 13.

d'iode et de bromure d'iode sont instables ; l'augmentation de la conductibilité avec le temps est due à l'instabilité du complexe solvaté ICl , $n\text{CH}_3\text{CN}$ ou IBr , $n'\text{CH}_3\text{CN}$ qui s'ionise plus ou moins lentement selon le schéma :



La conductibilité équivalente de ICl_3 décroît de façon sensible linéaire lorsque la concentration croît (fig. 13).

6° **Solutions dans l'alcool méthylelique.** — Dans ce solvant associé, la conductibilité équivalente des solutions de

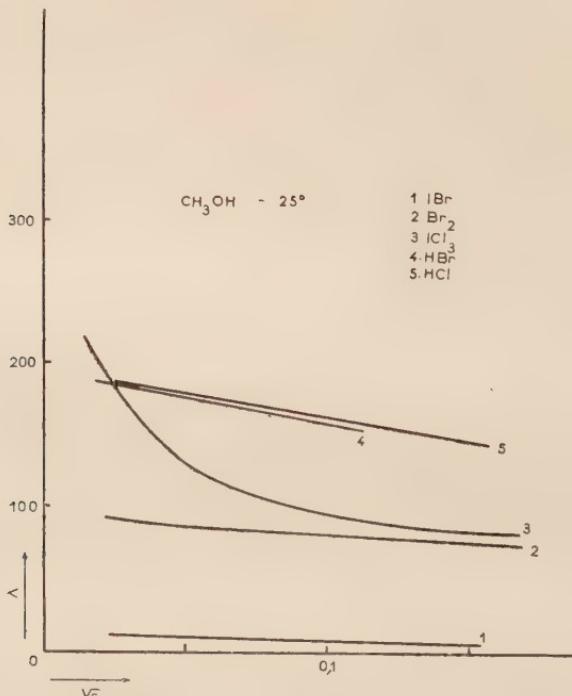
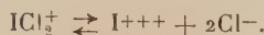


Fig. 14.

HBr, HCl, Br₂ et IBr varie presque linéairement en fonction de la racine carrée de la concentration (fig. 14). Ce n'est pas le cas pour les solutions de ICl et ICl₃. En outre, la forte valeur de la pente à l'origine pour cette dernière solution est vraisemblablement due à la dissociation en milieu dilué de l'ion ICl₂⁺ :



En ce cas la loi de Debye-Onsager n'est pas applicable sous la forme simple que nous avons utilisée.

Le tableau IV donne les valeurs de Λ_0 , α et α_p .

TABLEAU IV

	Λ_0	α_{Onsager}	α_p
Br ₂	98	233	240
HBr	197	320	370
HCl	200	320	360
IBr	15	162	150
ICl	60	200	1160
ICl ₃	270	380	3380

La concordance des valeurs expérimentales et théoriques de α est remarquable pour les quatre premiers exemples. Les solutés sont dissociés en deux ions univalents libres. Les solutions dans le nitrobenzène et dans l'acétonitrile d'halogénures d'iode, d'aluminium, et de phosphore ne suivent pas toutes la loi d'Arrhénius-Walden et ne vérifient jamais la formule d'Onsager en raison de la solvatation des ions. Les solutions acétiques s'en écartent encore plus nettement.

CHAPITRE II

Réactions entre ICl₃ et HBr dans l'acide acétique (1).

La conductibilité d'une solution acétique de trichlorure d'iode varie d'une manière continue par addition d'une solution acétique de HBr. Une succession de minimum et de maximum se manifeste. Chacune de ces particularités correspond à une proportion moléculaire très sensiblement fixe des deux réactifs. La concentration de ICl₃ varie, d'une

(1) Une note a été publiée sur les paragraphes 4 et 5 du chapitre premier de la deuxième partie. Maxime GRAULIER, *C. R.*, 247, 2139.

série de mesures à une autre de $1,75 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ mole par litre, celle de HBr est 1 mole par litre. Température de 25° à 50° (fig. 15).

Les minimum et maximum de résistivité correspondent très respectivement à l'addition de 0,5 ; 1 ; 2 ; 2,5 et 3 moles HBr pour 1 mole de ICl_3 . Ils sont corrélatifs d'une mise en liberté de HCl qui est manifestée en le précipitant comme chlorure de plomb. Ces faits s'accordent en faveur

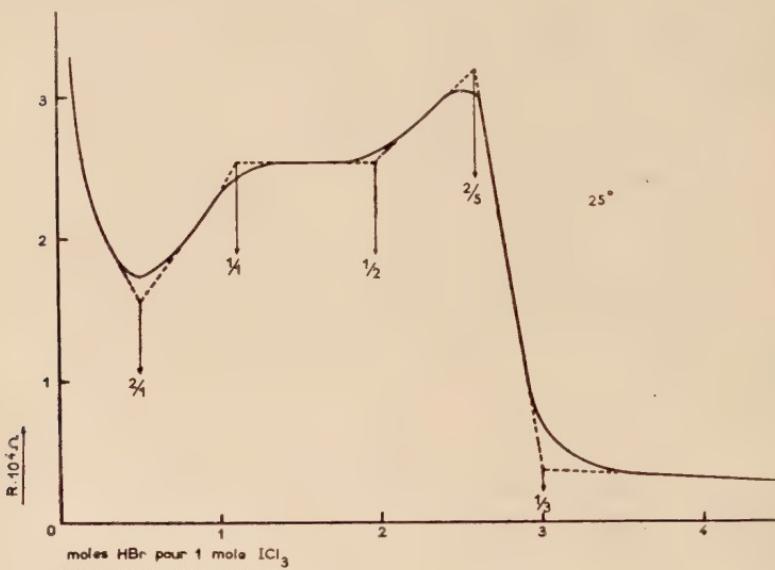
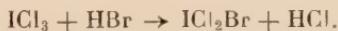


Fig. 15.

d'une substitution progressive du chlore par le brome, avec passage par quatre composés trihalogénés : $\text{ICl}_{2.5}\text{Br}_{0.5} \rightarrow \text{ICl}_2\text{Br} \rightarrow \text{IClBr}_2 \rightarrow \text{ICl}_{0.5}\text{Br}_{2.5}$ suivant une réaction totale du type :



Au cours de la précipitation du chlorure de plomb, la conductivité reste à peu près fixe tout d'abord, puis elle s'abaisse brusquement pour se fixer à une valeur très différente de celle obtenue sans effectuer la précipitation. Cette dernière valeur correspond sensiblement à la somme des conductivités des corps formés par dédoublement du complexe. En effet, soit C_1 la conductivité du complexe, C_2 celle de HCl libéré, C celle du mélange représenté par un point particulier de la courbe $C=f(\text{HBr})$: $C=C_1+C_2$. La connaissance de C et C_2 permet

le calcul de C_1 . La valeur ainsi trouvée est environ 10 à 20 fois plus élevée que la conductivité de la solution après précipitation de HCl.

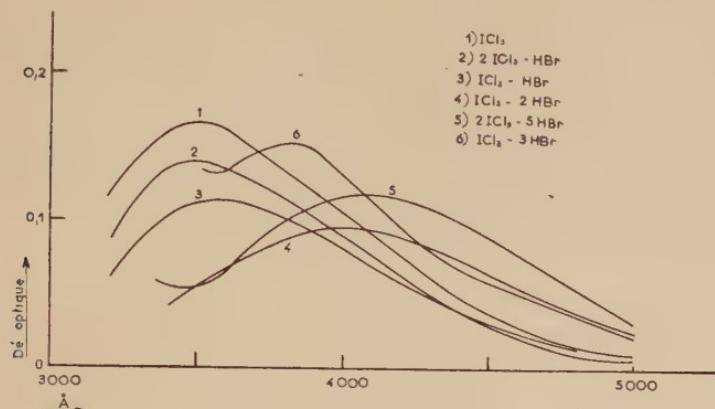


Fig. 16.

Considérons par exemple la réaction :



Pour une cellule donnée :

$$\begin{aligned} C_{\text{total}} &= 6,175 \cdot 10^{-5} \text{ mho} \\ C_{\text{HCl}} &= 0,465 \cdot 10^{-5} \text{ mho} \end{aligned}$$

donc :

$$C_{\text{IClBr}_2} = 5,71 \cdot 10^{-5} \text{ mho},$$

alors que C_{IClBr_2} , après précipitation de PbCl_2 , est égal à $0,26 \cdot 10^{-5}$ mho, conductivité approximativement égale à la somme des conductivités de ICl et Br_2 , aux mêmes concentrations. Nous préciserons cette dissociation dans les paragraphes suivants :

La présence en solution de chlorure d'hydrogène semble nécessaire à la formation du complexe trihalogéné. Les composés mis en évidence entre les éléments I, Cl, Br sont donc très peu stables et ne peuvent être individualisés que dans des conditions très particulières.

La cryoscopie des solutions correspondant aux minimum et maximum de résistivité confirme ces réactions. Le poids moléculaire trouvé est égal en effet à celui du composé trihalogéné respectif, correction faite pour le chlorure d'hydrogène présent. La cryoscopie montre de plus que ICl_3 est monomère dissocié complètement. HCl , monomère non dissocié se distingue de HBr dimère avec dissociation partielle (fig. 17).

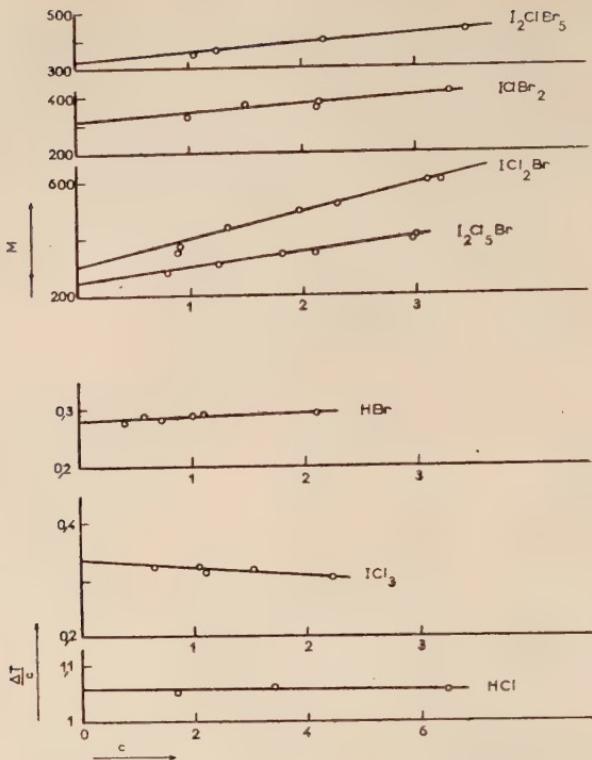


Fig. 17.

Les composés trihalogénés sont monomères.
Le tableau V donne les masses moléculaires expérimentales des divers composés.

TABLEAU V

	$M_{\text{théorique}}$	$M_{\text{trouvé}}$
ICl_3	233	117
HCl	36,5	37
HBr	81	140
$ICl_{2,5}Br_{0,5}$	255	250
ICl_2Br	278	310
$IClBr_2$	322	300
$ICl_{0,5}Br_{2,5}$	345	310

La spectroscopie a déterminé la densité optique des mixtes préparés par mélange de ICl_3 et HBr , à volume total constant, en solution équi-

moléculaire de 10^{-3} à $4 \cdot 10^{-3}$ mole par litre. La longueur d'onde varie de 3 000 Å à 5 000 Å.

Dans les conditions considérées, l'absorption suit la loi de Beer. Les courbes obtenues impliquent des réactions entre ICl_3 et HBr. En effet, les diverses courbes qui traduisent respectivement la variation de la densité optique d'une solution mixte donnée en fonction de la longueur d'onde n'ont pas de point commun (fig. 16). De plus la variation de la densité optique pour une longueur d'onde donnée n'est pas linéaire entre ICl_3 et HBr.

Une étude préalable a déterminé l'absorption des solutions acétiques de ICl , IBr , Br_2 , $\text{IBr} + \text{Br}_2$, HBr et ICl_3 . Les coefficients d'absorption sont consignés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

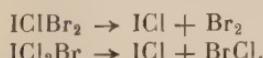
	$\lambda(\text{\AA})$	α
ICl	3 620	136
	3 620	138 Biblio. 27)
IBr	4 220	312
Br_2	3 960	190
$\text{IBr} + \text{Br}_2$	4 020	482
HBr	3 900	3
	4 700	3
ICl_3	3 500	167

Pour certaines solutions mixtes $\text{ICl}_3 - \text{HBr}$, l'absorption peut être calculée par additivité, ce qui implique une dissociation des complexes correspondants. Ainsi les solutions de IClBr_2 se comportent comme un mélange de ICl et Br_2 . De même les solutions de ICl_2Br ne se distinguent pas du mélange $\text{ICl} + \text{BrCl}$. Le monochlorure d'iode, ainsi détecté, ne préexistait pas dans les solutions. En effet, nos mesures de conductibilité montrent que ICl_3 réagit individuellement sur HBr et non pas comme un mélange $\text{ICl} + \text{Cl}_2$, qui donnerait Br_2 ou BrCl suivant les proportions des réactifs mis en jeu.

Les phénomènes observés au cours de cette étude s'interprètent convenablement comme suit :

— Les solutions acétiques de ICl_3 et HBr réagissent avec formation de quatre composés iodé, chlore, brome de stabilité faible : $\text{ICl}_{2,5}\text{Br}_{0,5} - \text{ICl}_2\text{Br} - \text{IClBr}_2 - \text{ICl}_{0,5}\text{Br}_{2,5}$.

— Tous sont dissociés en leurs constituants simples, totalement pour IClBr_2 et ICl_2Br :



⁽¹⁾ Une note a été publiée sur ce chapitre. A. CHRÉTIEN et M. GRAULIER, *C. R.*, 246, 3461.

CHAPITRE III

Réaction entre ICl_3 et IBr .

La résistivité d'une solution acétique de trichlorure d'iode s'abaisse par addition d'une solution acétique de bromure d'iode (fig. 18). Elle passe successivement par un minimum correspondant à l'addition de 0,5 mole de réactif pour 1 mole de ICl_3 , et par un maximum correspondant aux proportions équimoléculaires des corps réagissants. La

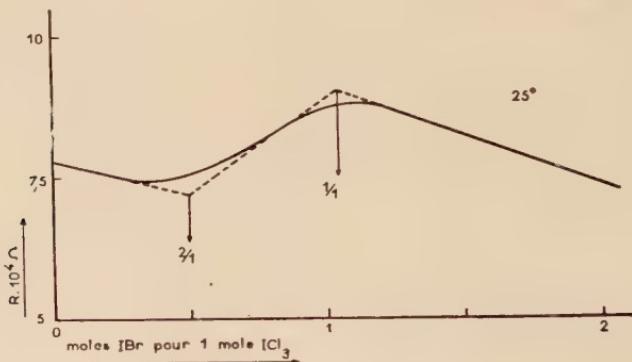


Fig. 18.

conductivité des mixtes ainsi obtenus est très voisine de la conductibilité de la solution initiale de ICl_3 , beaucoup plus faible que la conductivité des ternaires mentionnés au chapitre précédent. Elle indique la formation de monochlorure d'iode et de chlorure de brome.

Les courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde, à concentration moléculaire constante, sont superposables aux courbes du système $\text{ICl}_3 - \text{HBr}$, déduction faite de l'absorption d'une molécule de ICl . Elles confirment la réaction suivante :



Les mêmes résultats sont obtenus lorsque ICl_3 et IBr réagissent en solution dans l'acetonitrile à 0° ou 25° .

Cette étude montre la nécessité d'utiliser plusieurs méthodes physiques pour analyser les réactions envisagées. En effet, les courbes

d'absorption des mélanges $\text{ICl}_3 - \text{HBr}$ laissent supposer que ces deux composés réagissent de la même manière que ICl_3 et HBr . Les mesures conductimétriques et visuelles prouvent contre ce point de vue. De la même façon, la seule étude de l'absorption des mélanges $\text{ICl}_3 - \text{HBr}$ ne nous convainc pas que des conclusions négatives quant à l'existence des complexes trichlorogénés. lorsque les réactifs mis en jeu sont susceptibles de réagir pour donner successivement ou simultanément plusieurs composés, il est indispensable d'utiliser, pour le contrôle des réactions, plusieurs méthodes d'analyse mettant en jeu des propriétés physiques des solutions avec différences que possible.

CHAPITRE IV

Réaction entre ICl_3 et Br_2 .

La conductivité d'une solution ayant quidé trichlorure d'iode s'abaisse par addition d'une solution de brome. Elle passe par un minimum très aplat lorsque la concentration moléculaire du brome est égale à celle du trichlorure d'iode (fig. 19).

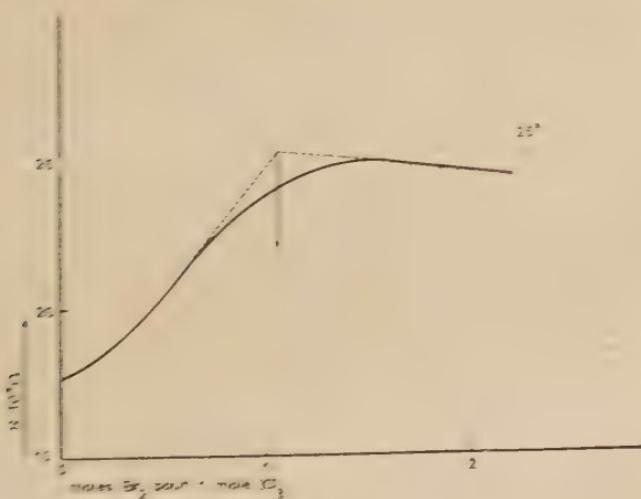


Fig. 19.

Les mêmes observations s'appliquent à l'étude du système dans l'acétone comme à $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Touefois la conductivité s'abaisse d'abord dans ce solvant, pour passer par un maximum correspondant aux proportions moléculaires suivantes : 20 p. 100 brome, 80 p. 100 ICl_3 .

L'absorption des mixtes de deux solutions équimoléculaires de ICl_3 et de brome, entre 3 000 et 5 000 Å suit la loi de Beer. Les courbes la représentant en fonction de la longueur d'onde passent par un point commun ($\lambda = 3800 \text{ \AA}$; $a = 145$). Pour une longueur d'onde donnée, la variation de l'absorption n'est pas linéaire entre ICl_3 et le brome. L'écart de la mesure avec le coefficient d'absorption théoriquement calculé est maximum pour des concentrations moléculaires égales des deux réactifs (fig. 20). L'absorption du mélange est égale à la somme des

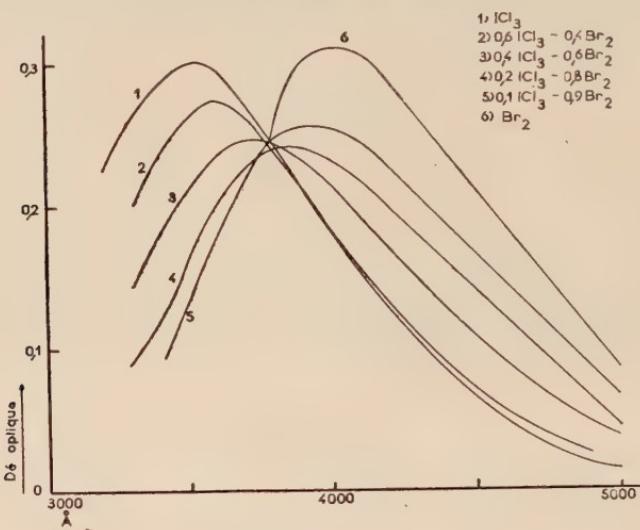


Fig. 20 (1).

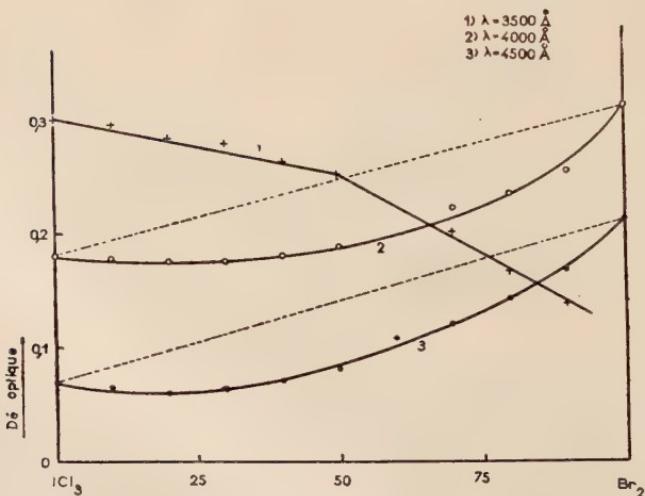


Fig. 20 (2).

absorptions de ICl_3 et de BrCl dans les proportions 1-2. Elle s'explique par la réduction du degré d'oxydation de l'iode de I^{+++} à I^+ :



Par ailleurs, la formation de BrCl à partir de Br_2 et Cl_2 se manifeste par spectrophotométrie. Les courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde sont de deux types :

a) Celles des mélanges contenant de 0 à 50 p. 100 de chlore passent par un point commun, A, dont les coordonnées sont : $a = 95$; $\lambda = 3600 \text{ \AA}$. Ce point représente le maximum d'absorption d'une solution acétique de BrCl (fig. 21).

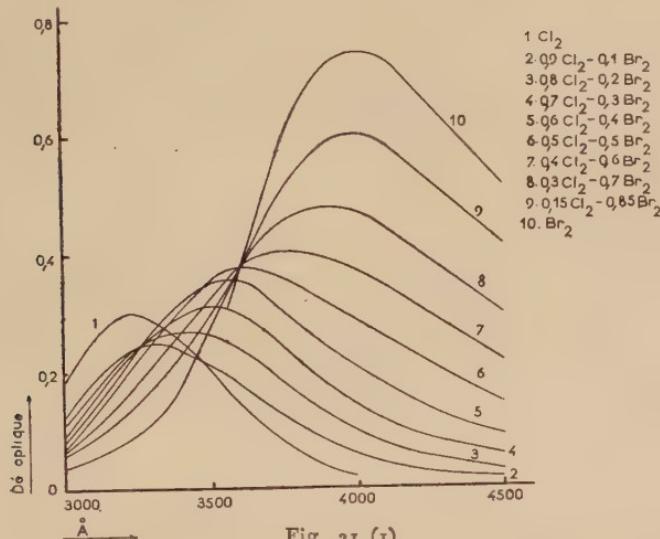


Fig. 21 (1).

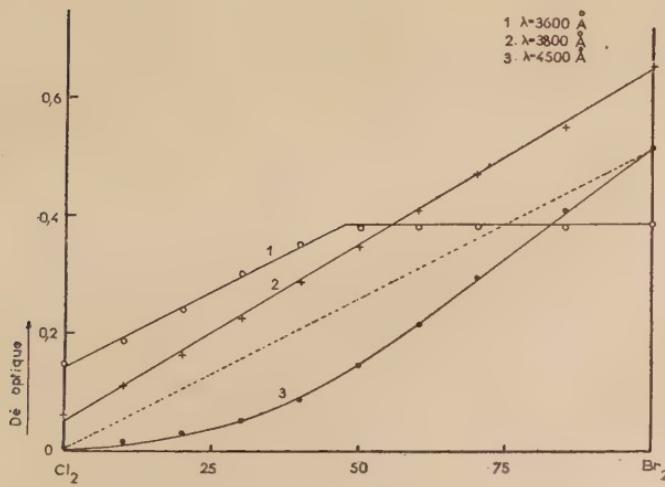


Fig. 21 (2).

b) Les autres courbes, pour les mélanges dont le titre en brome dépasse 50 moles p. 100, passent par un point commun, B : $a = 60$; $\lambda = 3250 \text{ \AA}$. L'existence de ces courbes ne passant pas par le point A, conduit à supposer qu'il existe une autre forme colorée. Cette forme pourrait être BrCl_3 .

La réaction entre brome et chlore est assez remarquable. En effet la formation de BrCl , équilibrée lorsque les réactifs sont mis en solution dans le tétrachlorure de carbone (28) (29) (30) (31) apparaît totale en milieu acétique. L'existence possible d'un autre chlorure de brome est révélée pour les mélanges riches en chlore.

Étude du système $\text{ICl}-\text{Br}_2$. — L'étude de la réaction entre ICl et le brome, mentionnée au premier chapitre de la première partie, peut être complétée par les mesures de conductibilité des solutions acétiques mixtes des deux composés. Celle d'une solution de ICl s'élève par addi-

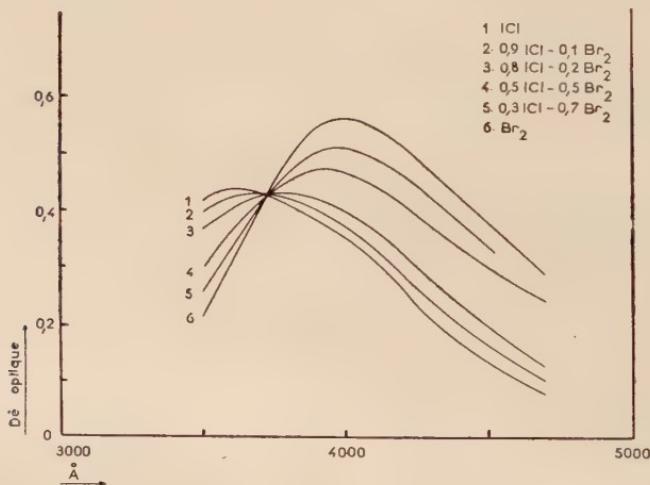


Fig. 22.

tion d'une solution de brome, la conductivité des mélanges étant égale à la somme des conductivités des composants.

De même, l'absorption de la lumière est la somme des absorptions des composants, pour une longueur d'onde donnée. Toutes les courbes $a=f(\lambda)$ passent par un point commun : $a = 129$; $\lambda = 3720 \text{ \AA}$ (fig. 22). L'absorption des mixtes est indépendante du temps. Après plusieurs semaines, les valeurs de a restent inchangées.

Aucun composé d'addition n'est mis en évidence.

CHAPITRE V

Étude des réactions du type : $\text{ICl} + \text{MBr}_n$
ou $\text{M} = \text{Sn, Al, P.}$

L'existence des composés chlorobromés d'étain, d'aluminium et de phosphore a donné lieu à de nombreuses publications parfois contradictoires (8) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39). Nous abordons ce problème sous l'aspect très particulier des réactions en solution non aqueuse entre le monochlorure d'iode ou le bromure d'iode et les bromures et chlorures métalliques. Notre but est en effet la recherche des polyhalogénures existant en solution dans le solvant considéré et pouvant intervenir dans le système plus complexe que nous étudierons dans le chapitre suivant : $\text{ICl}_3 + \text{MBr}_n$.

1^o Halogénures mixtes d'aluminium. — La conductibilité des solutions de AlBr_3 dans le nitrobenzène diminue par addition d'une solution de ICl , et se fixe lorsque 3 moles de ICl sont ajoutées à 1 mole de AlBr_3 . Les mesures sont faites à 25° sur des solutions de concentration voisine de 0,01 mole par litre. La conductibilité finale est égale à la somme des conductivités de AlCl_3 et IBr . Aucun intermédiaire chlorobromé de l'aluminium n'est mis en évidence. Deux composés AlBr_2Cl et AlBrCl_2 furent préparés par Corbett et Gregory (32) et Young et Elmore (33) qui font respectivement réagir HCl et COCl_2 sur AlBr_3 .

2^o Halogénures mixtes d'étain. — B. Trumpy (37) publie, en 1930, l'étude par spectroscopie Raman du système $\text{SnCl}_4 - \text{SnBr}_4$. Il met en évidence et établit la structure moléculaire de trois halogénures mixtes d'étain : SnBr_2Cl_2 , SnBrCl_3 , SnBr_3Cl . Ces résultats sont confirmés par Fabelinski (35), en 1940, puis par Mlle Delwaille (34).

La conductivité d'une solution acétique de SnBr_4 croît par addition d'une solution de ICl . Elle passe par un maximum très aplati pour les proportions molaires : 2 ICl , SnBr_4 et décroît ensuite jusqu'à un minimum aigu correspondant à la substitution totale du chlore au brome (fig. 23) :



Le maximum de conductivité correspond approximativement à la réaction :



L'existence d'une telle réaction, totale, se manifesterait sur la courbe $\Lambda = f(\text{ICl})$ par une cassure. L'allure de la courbe implique une

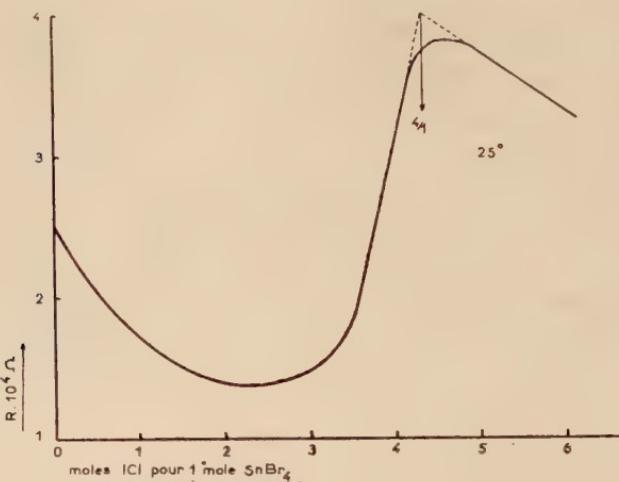
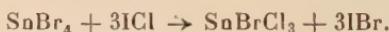


Fig. 23.

réaction équilibrée ; elle n'exclut pas la possibilité d'autres réactions simultanées qui pourraient être :



et



Tous les essais effectués dans le but de séparer un des constituants du système, par addition d'un solvant sélectif ont échoué.

3° Halogénures mixtes de phosphore. — Cette étude est beaucoup plus importante par la complexité des réactions. Le pentachlorure de phosphore et le monochlorure d'iode mis en présence en solution dans le nitrobenzène sont en équilibre avec PCl_6I dont les solutions sont beaucoup plus conductrices que celles des constituants. La concentration des solutions de PCl_5 , à 25° , est toujours inférieure à 0,02 mole par litre. Des résultats analogues sont obtenus avec PBr_5 et IBr .

Les solutions de PBr_5 dans le nitrobenzène sont instables. Après l'addition de quelques gouttes d'une solution de monochlorure d'iode, leur conductivité ne varie plus avec le temps. La courbe $\Lambda = f(\text{ICl})$

passe successivement par un maximum et un minimum correspondant respectivement aux proportions : 50 moles p. 100 ICl, 50 moles p. 100 PBr₅ et 66 moles p. 100 ICl, 33 moles p. 100 PBr₅ (fig. 24).

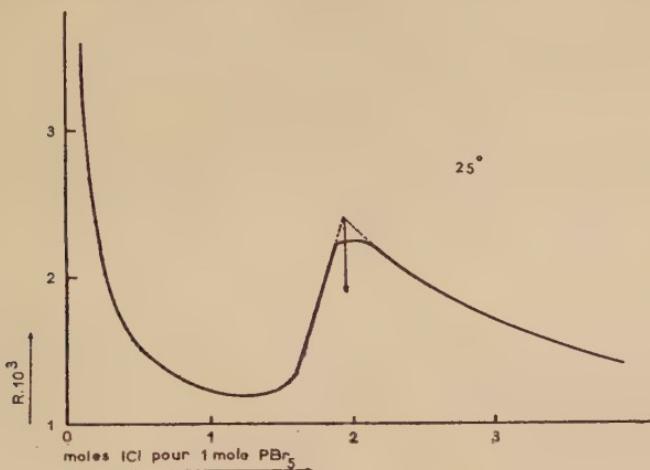


Fig. 24.

D'autre part l'addition d'une solution de PBr₅ à une solution de ICl se traduit par une courbe des conductivités manifestant un minimum et un maximum lorsque 20 et 25 moles p. 100 de ICl sont ajoutées respectivement (fig. 25). Les mêmes résultats sont obtenus lorsque les

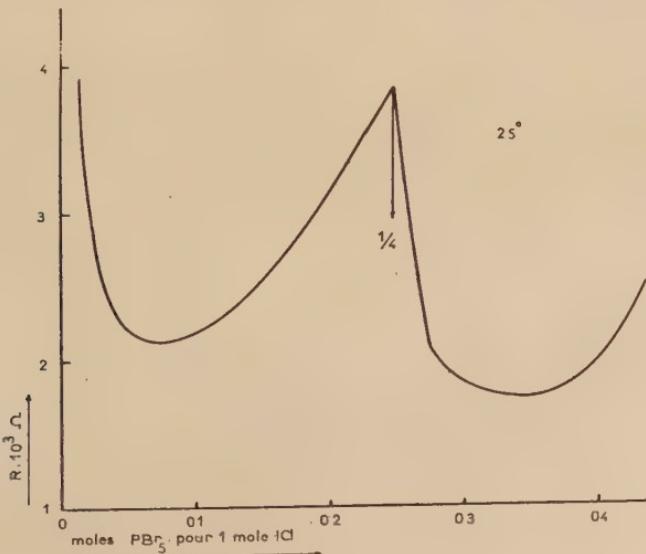
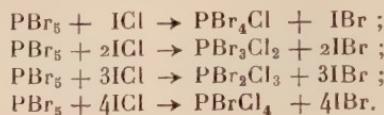


Fig. 25.

réactants sont mis en solution dans l'acétonitrile. Ils s'interprètent bien par la substitution du chlore au brome, dans le pentabromure de phosphore, suivant quatre réactions :



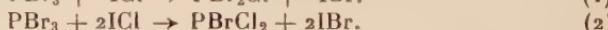
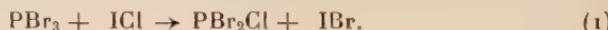
La formation de bromure d'iode est mise en évidence lorsque PBr_5 réagit sur le chlorure d'iode fondu. Il est séparable des mélanges de pentachlorure et de bromochlorure de phosphore par sublimation à 40° .

La variation de la conductibilité d'une solution de monochlorure d'iode par addition de PBr_5 n'est pas exactement la même en solution dans l'acétonitrile et dans le nitrobenzène. Dans ce dernier solvant, un maximum de conductivité correspond à un mélange contenant environ 0,06 mole de PBr_5 pour 1 mole de ICl . Ce maximum, inexistant lorsque les agents réactionnels sont placés en solution dans l'acétonitrile, est vraisemblablement dû à la formation d'un composé contenant beaucoup plus de cinq halogènes pour un atome de phosphore.

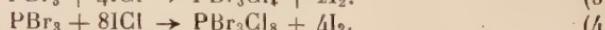
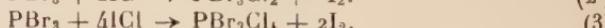
Le tribromure de phosphore et le monochlorure d'iode, en solution dans le nitrobenzène ou l'acétonitrile réagissent lorsque le rapport PBr_3/ICl est égal à 1; 1/2; 1/4; 1/8 (fig. 26 et 27).

Trois hypothèses sont à envisager :

a) *Le chlore se substitue au brome du tribromure de phosphore.* — C'est la seule valable pour la première réaction :



b) *Le chlorure d'iode oxyde PBr_3 .*



c) *L'oxydation est partielle.*



Six composés sont donc envisagés dans ces trois hypothèses : PClBr_2 et PBrCl_2 ; PBr_3Cl_2 ; PBr_3Cl_4 ; PBr_3Cl_8 et PBrCl_4 . Les deux premiers furent mis en évidence dans les mélanges de PCl_3 et PBr_3 , par spectroscopie Raman (40). Milobedzki et Krakowiecki (38) signalent, dans l'étude en phase gazeuse des mixtes PCl_3 et brome, l'existence de deux phases stœchiométriques, à 25° : PBrCl_4 et PBr_5Cl_2 . L'analyse thermique de ce même système, effectuée par Fialkov en 1952 (8) permet de

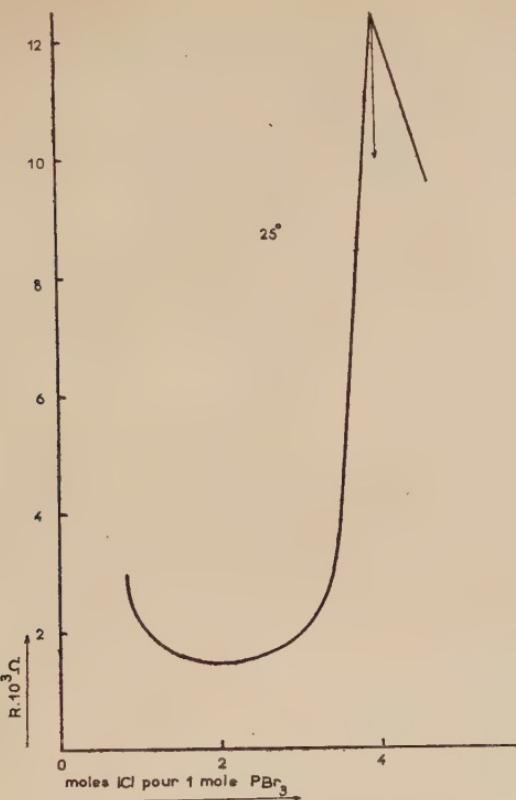


Fig. 26.

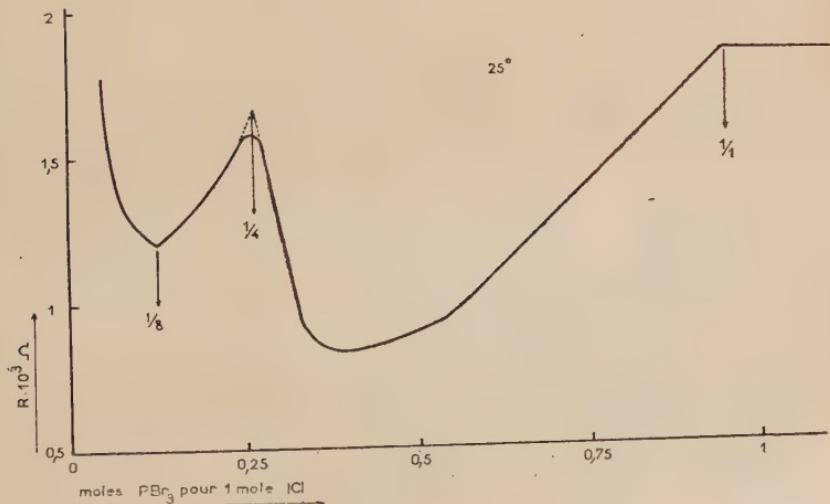
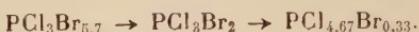


Fig. 27.

préparer PCl_3Br_4 ; PCl_3Br_8 et $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$. Reprenant le problème en vue de confirmer l'étude précédente, Popov et ses collaborateurs (39) essaient de préparer PCl_3Br_4 sans succès. Ils montrent que les composés contenant plus de cinq équivalents d'halogène pour un de phosphore sont instables et perdent du brome sous pression réduite selon le schéma :



Nos mesures de conductibilité des mixtes PCl_3 — IBr et PCl_5 — IBr , en solution dans le nitrobenzène ne mettent pas ces composés en évidence.

La réduction du chlorure d'iode par le bromure de phosphore a lieu lorsque la proportion de ce dernier composé est inférieure à 20 moles p. 100. Nous ignorons si cette oxydation est totale ou partielle, l'iode ou le bromure d'iode formés suivant les cas n'étant pas séparables. Aucun des composés n'est donc isolé et nous ignorons tout de leur stabilité. Ces problèmes ne se résoudraient que par l'emploi d'autres méthodes de préparation et d'analyse qui sortent du cadre de ce sujet. Nous pensons à l'étude des mixtes par spectroscopie Raman ou infrarouge.

D'une manière générale, le monochlorure d'iode fondu est un chlorurant très actif d'un emploi plus commode que le chlore. Il réagit sur les bromures métalliques en donnant le chlorure correspondant. En solution, la formation d'intermédiaires chlorobromés est mise en évidence par les mesures de conductibilité.

CHAPITRE VI

Étude des systèmes ICl_3 — $\text{MBr}_n \cdot \text{M} = \text{Sb, Al, Sn, P.}$

1° Système ICl_3 — SbBr_3 . — Ce système présentait ici un double intérêt : d'une part, la substitution progressive du chlore de ICl_3 par le brome confirmerait les résultats antérieurs, d'autre part, la substitution partielle du brome du composé métallique par le chlore peut permettre d'obtenir de nouveaux composés polyhalogénés des métaux.

La conductivité d'une solution acétique de trichlorure d'iode s'élève par addition d'une solution de bromure d'antimoine, et passe par un maximum pour un rapport moléculaire de SbBr_3 à ICl_3 égal à 2/3 (fig. 28). Aucun composé chlorobromé de l'antimoine n'étant mis en évidence dans l'étude des mixtes SbCl_3 — IBr ; SbBr_3 — ICl et

$\text{SbBr}_3 - \text{Cl}_2$, l'hypothèse la plus vraisemblable est la formation totale de chlorure d'antimoine selon la réaction :



Cependant, la conductibilité des mixtes, déduction faite de la conductibilité du chlorure d'antimoine est plus élevée que la conductibilité de IClBr_2 , relevée au paragraphe 1 de la deuxième partie. De plus, la réaction est contredite par l'étude de l'absorption lumineuse. En effet, dans le domaine de longueur d'onde considéré, l'absorption de la solu-

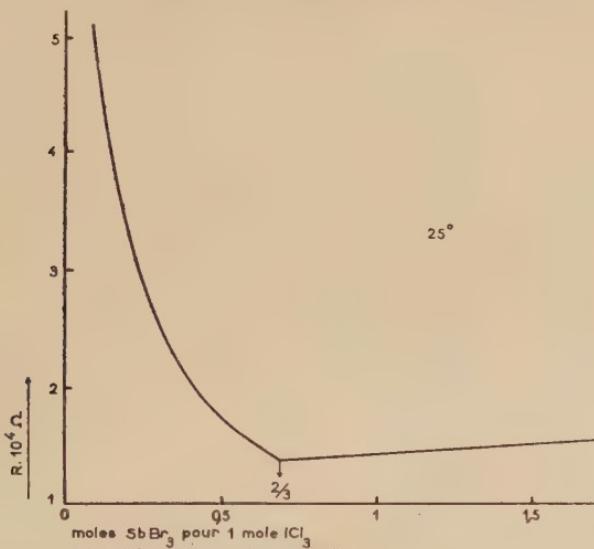


Fig. 28.

tion de SbCl_3 est nulle ; celle du mélange considéré ne correspond pas à IClBr_2 . Ce dernier composé est dissocié en ICl et brome, ICl réagissant sur SbCl_3 pour former le chloroiodure d'antimoine SbCl_8I_3 . Pour une longueur d'onde donnée, inférieure à 3800 \AA , l'absorption présente un maximum correspondant à la proportion équimoléculaire des réactifs. Elle est égale à la somme des absorptions dues à IBr et Br_2 , ce qui suppose la réaction :



Tous les mixtes dont la teneur en SbBr_3 est supérieure à 50 moles p. 100 ont des courbes d'absorption dont le maximum est voisin de 4100 \AA . L'absorption de tels mixtes est la somme des absorptions dues à SbBr_3 , IBr et Br_2 (fig. 29).

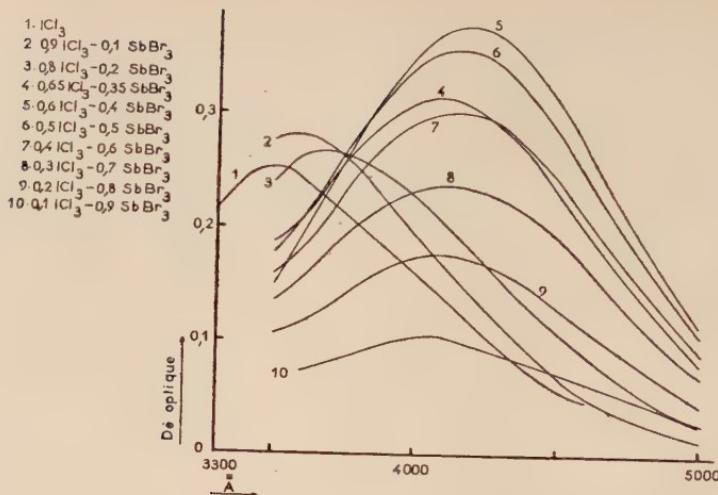


Fig. 29 (1).

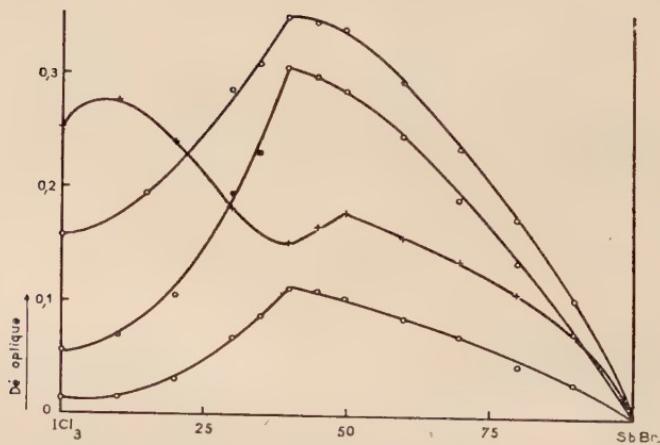
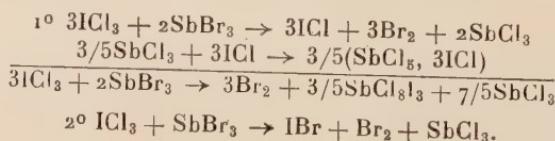


Fig. 29 (2).

En résumé, deux réactions sont mises en évidence suivant les proportions des réactifs :



2° Mixtes $\text{AlBr}_3 - \text{ICl}_3$. — La conductibilité d'une solution de trichlorure d'iode dans le nitrobenzène s'abaisse par addition de bromure d'aluminium. Elle atteint un minimum lorsque la proportion molaire de ce dernier est 25 p. 100 du mélange ; elle croît ensuite et manifeste une cassure pour un rapport molaire égal à l'unité (fig. 3o). La conductibilité spécifique relative aux points particuliers de la courbe est égale à la somme des conductivités des solutions de chlorure d'aluminium et de $\text{ICl} + \text{BrCl}$ ou $\text{IBr} + \text{Br}_2$, respectivement.

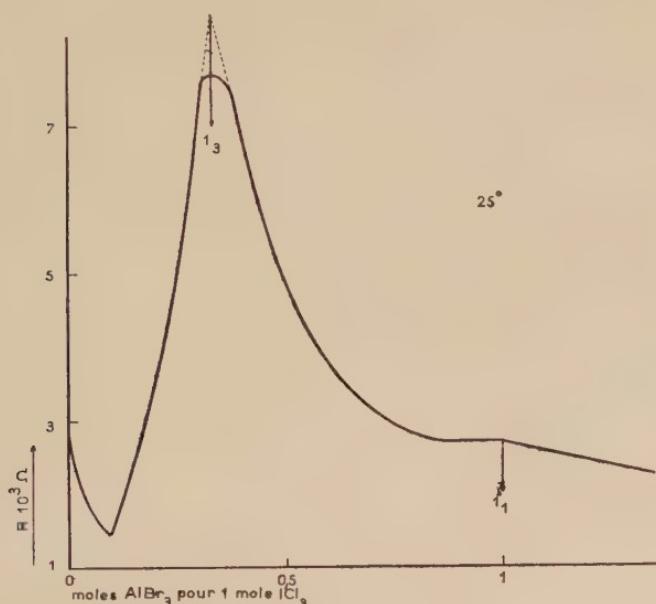


Fig. 3o.

3° Mixtes $\text{SnBr}_4 - \text{ICl}_3$. — La conductibilité d'une solution acétique de trichlorure d'iode s'élève par addition d'une solution de bromure stannique. Elle atteint successivement un maximum et un minimum lorsque les proportions moléculaires de ce dernier sont respectivement égales à 11 et 20 p. 100 du mélange. Elle croît ensuite plus rapidement lorsque le rapport molaire des constituants est $\text{ICl}_3/\text{SnBr}_4 = 3/2$ (fig. 31).

Le minimum de conductivité est corrélatif de la réaction suivante :



En effet, la conductivité des mixtes réagissants est égale à la somme des conductivités de SnCl_4 , ICl et BrCl . De même, la conductivité du

mixte $3\text{ICl}_3 - 2\text{SnBr}_4$ est égale à la somme des conductivités de ICl_3 , Br_2 et SnCl_3Br :



La cryoscopie des solutions correspondant aux maximum et minimum de résistivité confirme ces réactions. Elle montre d'autre part

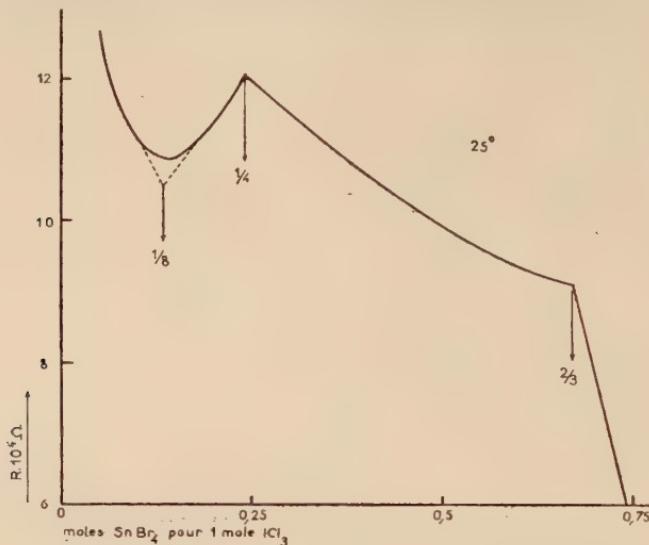


Fig. 31.

que SnCl_4 et SnBr_4 sont partiellement associés. Les masses moléculaires théoriques et expérimentales sont en effet :

	M^{th}	M_0	M_0/M^{th}
SnBr_4	438	600	1.37
SnCl_4	260,5	350	1.35

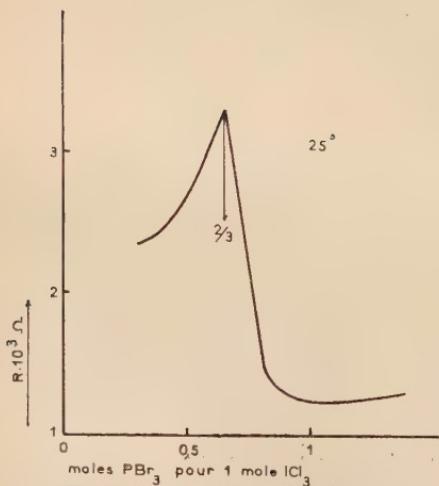
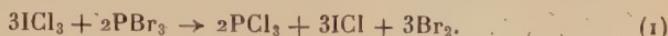


Fig. 32.

4° Mixtes $\text{PBr}_3 - \text{ICl}_3$. — La conductivité d'une solution de ces deux corps dans le nitrobenzène passe par un minimum lorsque la proportion de PBr_3 dans le mélange est de 40 moles p. 100 (fig. 32). La conductivité de ce mélange est environ quatre fois supérieure à la somme des conduc-

tivités des composés susceptibles de se former, en supposant la réaction du type précédemment décrit :



Il est vraisemblable que la réaction (1) n'est qu'un stade, le trichlorure de phosphore réagissant sur ICl ou sur le brome pour donner respectivement PCl_6I ou du bromochlorure de phosphore.

Remarque. — Les réactions entre ICl_3 et les bromures d'aluminium, d'étain, et de phosphore sont très particulières. Elles font intervenir plusieurs réactions simultanées. Une substitution du brome au chlore du trichlorure d'iode ne donne pas de composés trihalogénés mais des mélanges de monochlorure d'iode, de brome ou de chlorure de brome suivant les concentrations. D'autre part, les bromures d'étain et de phosphore réagissent sur ICl pour former des halogénures mixtes.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Le but essentiel de ce travail était la recherche de composés trihalogénés de chlore, brome, iodé et de trihalogénures mixtes métalliques. Une première partie traite de l'analyse thermique des systèmes : $\text{ICl} - \text{Br}_2$; $\text{ICl} - \text{IBr}$; halogénures d'iode — halogénures métalliques; $\text{HBr} - \text{HI}$ et $\text{HCl} - \text{HI}$. Dans une deuxième partie, nous avons étudié les réactions en solution non aqueuse des chlorures d'iode avec le bromure d'hydrogène et divers bromures métalliques, réactions suivies par conductimétrie, cryoscopie et spectrophotométrie.

1^o Le système monochlorure d'iode — brome ne révèle l'existence d'aucune combinaison. Le brome se substitue au chlore suivant la réaction équilibrée :



2^o On n'a pas réussi à préparer un composé double entre le bromure d'iode et le monochlorure d'iode. L'analyse thermique de ces deux binaires indique l'existence de cristaux mixtes de ICl contenant IBr , la composition de ces cristaux étant la même que celle du mélange liquide.

3^o Reprenant le travail effectué par Ruff en 1915, nous avons préparé par action de SbCl_5 sur ICl , les chloroiodiures d'antimoine SbCl_5 , 2ICl et SbCl_5 , 3ICl , ce dernier étant aussi obtenu par oxydation du trichlorure d'antimoine. Une combinaison de formule SbCl_5 , IBr précipite par refroidissement des mixtes liquides de bromure d'iode et

de pentachlorure d'antimoine. Elle n'est pas dissociée en solution dans $SbCl_3$.

4^o L'analyse thermique des systèmes HBr — HI et HCl — HI n'a pas donné d'halogénure double d'hydrogène.

L'analyse thermique nous a seulement permis de préciser les propriétés déjà connues du monochlorure d'iode, notamment son fort pouvoir chlorurant et son caractère oxydant. Ces propriétés sont confirmées par l'étude des solutions non aqueuses qui s'est révélée beaucoup plus efficace.

L'ensemble des mesures de la conductibilité, de l'abaissement cryoscopique et de l'absorption lumineuse des solutions acétiques mixtes de HBr et ICl_3 a mis en évidence l'existence de combinaisons trihalogénées : $ICl_{2,5}Br_{0,5}$ — ICl_2Br — $IClBr_2$ — $ICl_{0,5}Br_{2,5}$, stables seulement en milieu d'halogénure d'hydrogène, sinon dissociées en binaires halogénés et halogènes.

Nous insisterons sur le fait qu'il est indispensable de contrôler les réactions en solution par la mesure de plusieurs propriétés physiques de ces solutions, la mesure d'une propriété particulière pouvant conduire à des conclusions erronées, notamment dans le cas de plusieurs réactions simultanées. Ainsi, la seule étude de l'absorption lumineuse des mixtes de HBr et ICl_3 en solution acétique ne permet pas de conclure à l'existence des complexes polyhalogénés, alors qu'elle complète bien les résultats dus aux mesures de la conductibilité et de l'abaissement cryoscopique.

Nous avons réservé un chapitre aux mesures de conductibilité ; elles donnent en effet des renseignements qualitatifs sur la solvatation des ions et de plus ne suivent que rarement la loi d'Arrhenius-Walden. Elles distinguent l'alcool méthylique de l'acide acétique, de l'acétronitrile et du nitrobenzène. Les anomalies de conductibilité observées dans ces deux derniers solvants sont dues principalement à des ions associés et solvatés, l'association ou la solvatation variant avec la concentration.

Les réactions du trichlorure d'iode sur les bromures métalliques ne conduisent jamais à la formation de combinaisons trihalogénées mais toujours à des mélanges de chlorure d'iode et de brome ou à des bihalogénures métalliques.

L'existence des bromochlorures d'étain et de phosphore respectivement en solution acétique et nitrobenzénique n'est pas confirmée par l'isolement des composés. L'emploi de nouvelles techniques devrait permettre de préciser cette question qui a déjà fait l'objet de nombreuses publications contradictoires. Notre travail à ce propos ne constitue qu'une introduction.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. B. HANNAY. — *Journ. of Chem. Soc.*, 1873, **26**, 823.
- (2) A. N. CAMPBELL et L. W. SCHEMILT. — *Trans. Roy. Soc. Can.*, 1946, 40 sect. III, 17-23.
- (3) J. CORNOG et R. A. KARGES. — *J.A.C.S.*, 1932, **54**, 1882.
- (4) A. I. POPOV et F. B. STUTE. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 5737.
- (5) A. I. POPOV, R. M. RYGG et N. E. SKELLY. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 5740.
- (6) Y. A. FIALKOV et U. A. KUSMENKO. — *J. Allg. chem. U.R.S.S.*, 1949, **19**, 1645.
- (7) Y. A. FIALKOV et O. I. SHOV. — *Zhur. obsch. Khim.*, 1949, **19**, 1787; 1953, **23**, 357.
- (8) Y. A. FIALKOV et U. A. KUSMENKO. — *J. gen. chem. U.R.S.S.*, 1951, **21**, 433, 443; 1952, **22**, 1335, 1341.
- (9) Y. A. FIALKOV. — *Zhur. obsch. Khim.*, 1946, **16**, 1961; 1948, **18**, 289.
Y. A. FIALKOV et I. D. MUZYKA. — *Dokl. Akad. Nauk*, 1952, **83**, 415.
Y. A. FIALKOV et Y. KAGANSKAYA. — *J. gen. chem. U.R.S.S.*, 1948, **18**, 289.
- (10) H. M. DESS, R. W. PARRY et G. L. VIDALE. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 5730.
- (11) H. M. DESS et R. W. PARRY. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 5735.
- (12) O. RUFF. — *Ber.*, 1906, **39**, 4310; 1909, **42**, 4021; 1915, **48**, 2069.
- (13) KLEMENC et KOHL. — *Z. anorg. chem.*, 1927, **168**, 163.
- (14) BAUME. — *J. chim. phys.*, 1911, **9**, 245.
- (15) W. GRAFF. — *Thèse*, 1934.
- (16) VARGA. — *Thèse*, 1936.
- (17) LANDOLT. — *Phys. chem. Tab.*, Eg. **11a**, 295.
- (18) R. M. FUOSS. — *J.A.C.S.*, 1935, **57**, 488.
R. M. FUOSS et C. A. KRAUSS. — *J.A.C.S.*, 1933, **55**, 476.
- (19) B. P. BRUNS. — *Z. phys. chem.*, 1925, **118**, 90.
- (20) STORTENBEKER. — *Z. phys. chem.*, 1892, **10**, 188.
- (21) FINKELSTEIN. — *Z. phys. chem.*, 1925, **115**, 306, 316, 328.
- (22) STORTENBEKER. — *Z. phys. chem.*, 1889, **3**, 11.
- (23) WALDEN. — *Z. phys. chem.*, 1903, **43**, 385.
- (24) N. N. GRENWOOD et H. J. EMELEUS. — *J. chem. soc.*, 1950, 987.
- (25) M. GRAULIER. — *C. R.*, **247**, 2139.
- (26) A. CHRÉTIEN et M. GRAULIER. — *C. R.*, 1958, **246**, 3461.
- (27) R. E. BUCKLES et J. F. MILLS. — *J.A.C.S.*, 1953, 552.
- (28) W. JOST. — *Z. physik*, 1931, **153**, 143, 152.
- (29) L. S. LIBICH. — *J. gen. chem. U.R.S.S.*, 1952, **22**, 795.
- (30) H. G. VESPER et G. K. ROLLEFSON. — *J.A.C.S.*, 1934, **56**, 620.
- (31) Hermann Lux. — *Ber.*, 1950, **63** B, 1156.
- (32) J. D. CORBETT et N. W. GREGORY. — *J.A.C.S.*, 1953, **75**, 5238.
- (33) D. W. YOUNG et N. N. ELMORE. — *Standard oil comp. develop.*, U. S., 1948 [2], **443**, 287.
- (34) M. L. DELWAULLE, M. B. BUISSET et M. DELHAYE. — *J.A.C.S.*, 1952, **74**, 5768.

- M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS. — *C. R.*, 1942, **214**, 226; 1944,
249, 335; 1944, **220**, 173; 1948, **227**, 1229; 1944, **219**, 64; *J. chim.
 phys.*, 1949, **46**, 80; *J. phys. et le radium*, 1946, **7**, 15, 32.
 (35) I. L. FABELINSKI. — *J. exptl. theor. phys. U.R.S.S.*, 1940, **10**, 150.
 (36) M. G. RAEDER. — *Z. anorg. allgem. chem.*, 1927, **162**, 222.
 (37) B. TRUMPY. — *Z. physik*, 1930, **66**, 790, 806.
 (38) T. MILOBEDZKI et S. KRAKOWIECKI. — *Roniki chem.*, 1930, **10**, 158, 95,
 1956.
 (39) POPOV, GESKE et BAENZIGER. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 1793.
 (40) G. SCHILLING. — *Thèse*, Université de Lille, 1957.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie Minérale,
 Professeur A. CHRÉTIEN*).

PRÉPARATION

D'ACIDYLMÉSODIPHÉNLYLANTHACÈNES ET EMPLOI EN SYNTHÈSE NAPHTACÉNIQUE (*)

Par ROGER-GILBERT DOURIS

INTRODUCTION

Le diphenyl-9,10 anthracène est un composé photooxydable qui fournit un très bon exemple⁽¹⁾ de « l'union labile de l'oxygène au carbone ». Cette propriété curieuse a été l'objet de nombreuses études faites par Ch. Dufraisse et ses collaborateurs qui préparèrent de nombreuses substances présentant ce caractère à des degrés divers. L'étude de ces phénomènes est donc très avancée, mais il reste encore quelques problèmes particuliers non résolus et, par suite, la préparation de dérivés nouveaux de l'anthracène ou du naphtacène garde tout son intérêt. D'autre part, la chimie du naphtacène s'est trouvée, récemment, mise en vedette, quand la démonstration eut été donnée que des antibiotiques aussi importants que la terramycine et l'auréomycine avaient un squelette naphtacénique.

Notre but fut donc de préparer des corps nouveaux appartenant aux séries de l'anthracène et éventuellement du naphtacène, en partant du mésodiphénylanthracène, le passage direct d'un noyau à l'autre présentant un caractère assez inhabituel.

Le mésodiphénylanthracène a été préparé pour la première fois par Haller et Guyot par phénylation de l'anthraquinone et réduction ultérieure du diquinol obtenu⁽²⁾. Cette préparation fut reprise et perfe-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques.

(¹) Ch. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *C. R. Ac. Sc.*, 1935, **201**, 280.

(²) A. HALLER et A. GUYOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 795.

tionnée par Ch. Dufraisse et J. Le Bras⁽³⁾, puis par Ch. Dufraisse et A. Etienne⁽⁴⁾, qui réussirent à faire la réaction à froid, en utilisant un dispositif imité du broyeur à boulet.

Cette méthode, convenablement modifiée, est un procédé général de préparation des dérivés du diphenyl-9,10 anthracène, si l'on utilise une anthraquinone de départ possédant déjà des substituants en place. Si l'on envisage, au contraire, d'introduire des substituants dans la molécule du mésodiphénylanthracène déjà préparée, la méthode de Friedel et Crafts apparaît comme un procédé susceptible de donner des résultats très variés. C'est l'application de cette méthode qui nous a fourni les produits de base, nécessaires à la préparation des substances étudiées au cours de ce travail.

Un rappel rapide des principaux faits concernant la réactivité de l'anthracène simple va nous donner quelques indications précieuses.

Dans l'anthracène, ce sont les positions méso qui se montrent les plus sensibles à beaucoup de réactions, telles que l'oxydation, la photo-oxydation, l'halogénéation, la nitration, l'hydrogénéation dans de nombreuses conditions, la synthèse diénique, etc. Cette sensibilité des positions 9 et 10 se retrouve dans un certain nombre de condensations de Friedel et Crafts de l'anthracène avec le chlorure de benzoyle⁽⁵⁾, avec le bromure de cyanogène⁽⁶⁾, avec le chlorure d'oxalyle⁽⁷⁾.

Cependant, certaines condensations intéressent la position 2 : telle la condensation de l'anthracène avec l'anhydride succinique en présence de chlorure d'aluminium, réalisée par Fieser et Peters⁽⁸⁾ d'une part, et par Cook et Robinson⁽⁹⁾ d'autre part. Ces auteurs n'ont mis en évidence que l'acide antroyl-2 propionique. Cependant Bergmann et Weizmann auraient trouvé des traces de l'isomère en -1, dans les eaux mères de purification de l'isomère en -2⁽¹⁰⁾.

La condensation de l'anthracène avec le chlorure d'acétyle en présence de Cl₃Al fournit surtout l'acétyl-2 anthracène, accompagné d'un peu d'acétyl-1 anthracène^(11, a). À basse température et en présence d'un gros excès de chlorure d'acétyle, on obtient l'acétyl-9 anthracène^(11, b) qu'il est possible de transformer en acétyl-2 anthracène par chauffage à 40° dans le nitrobenzène, en présence de Cl₃Al. Ces faits

(3) Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 1041-1045.

(4) Ch. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 1042.

(5) F. KROLLPFEIFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1923, **56**, 2364.

(6) P. KARRER et E. ZELLER, *Helv. Chim. Acta*, 1919, **2**, 482.

(7) C. LIEBERMANN et M. ZSUFFA, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1911, **44**, 208.

(8) L. F. FIESER et M. A. PETERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4355.

(9) J. W. COOK et A. M. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1938, 565.

(10) E. BERGMANN et A. WEIZMANN, *J. Chem. Soc.*, 1938, 1243.

(11) I. G. FARBEIN INDUSTRIE : a) D. R. P. 492 247, 1928 ; b) D. R. P. 493 688, 1930.

permettent de penser que la position méso reste, dans ce cas, la plus réactive, tandis que la position -2 apparaît comme la plus stable.

L'influence des conditions de réaction sur le résultat de la condensation n'est pas particulière à l'anthracène. Chopin (¹²) a montré que par action en présence de Cl_3Al , du chlorure d'acétyle sur le naphtalène, on obtenait l'acétyl-1 ou l'acétyl-2 naphtalène selon le solvant employé. Baddeley (¹³) qui a repris cette étude, arrive à des résultats analogues et pense qu'on obtient de préférence l'acétyl-2 naphtalène, quand on ajoute dans le milieu réactionnel des substances, comme le nitrobenzène, qui contribuent à la formation de complexes moins réactifs. Ces complexes réagiraient plus facilement en position -2 moins réactive que la position -1, mais moins encombrée au point de vue stérique.

Pour revenir à l'anthracène, on peut donc dire que les positions privilégiées dans l'acylation selon Friedel et Crafts, semblent être les positions -2 et -9, la position -1 apparaissant beaucoup plus exceptionnelle.

Dans le cas du mésodiphénylanthracène, les substitutions peuvent se faire, *a priori*, sur le noyau anthracène et sur les noyaux phényles substituants. Dans le noyau anthracène, on ne peut envisager de substitutions en -9 ou -10, puisque ces positions sont occupées par les phényles. La position -1 devient encore moins probable que dans le cas de l'anthracène simple, car il est vraisemblable que les phényles placés en méso introduisent une cause d'encombrement stérique considérable.

Cette hypothèse trouve d'ailleurs une justification dans l'étude du spectre ultra-violet du mésodiphénylanthracène, dont l'aspect est extrêmement voisin de celui de l'anthracène lui-même. Cette similitude peut sembler anormale, étant donné le changement considérable que devrait apporter la présence des substituants phényles. On peut expliquer cette anomalie en admettant que, par suite d'effet stérique entre les hydrogènes placés en ortho sur les substituants phényles et les hydrogènes en positions -1, -4, -5, -8, du noyau anthracène, les substituants phényles soient empêchés de se placer dans le plan du noyau anthracène et se trouvent ainsi éliminés du système résonnant anthracénique (¹⁴).

Cette notion d'encombrement stérique amène donc à penser que les acylations selon Friedel et Crafts du mésodiphénylanthracène se feront très probablement en position -2. C'est ce que de Bruyn a constaté en préparant, par application de la réaction Friedel et Crafts, les dérivés acétylé, propionylé et benzoylé du mésodiphénylanthracène (¹⁵). Nous aboutirons à la même conclusion pour nos propres expériences.

(¹²) CHOPIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 613.

(¹³) G. BADDELEY, *J. Chem. Soc.*, 1949, S. 99.

(¹⁴) R. NORMAN JONES, *Chem. Review*, 1943, **32**, 33.

(¹⁵) P. DE BRUYN, *Thèse sciences*, Paris, 1945, 17-22.

Nous avons divisé notre exposé en trois parties :

Dans une première partie, nous étudions la condensation du chlorure d'éthoxalyle et du mésodiphénylanthracène, en présence de chlorure d'aluminium, qui nous a fourni l'ester éthylique de l'acide diphényl-9, 10 anthryl-2 glyoxylique ; ce corps a servi à la préparation d'un certain nombre de dérivés, parmi lesquels on trouve un aldéhyde anthracénique et deux acides à chaîne latérale saturée.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la condensation de l'auhydride succinique et du mésodiphénylanthracène, en présence de chlorure d'aluminium, qui a donné l'acide (diphényl-9', 10' anthroyl-2')-3 propionique. La transformation en acide correspondant à chaîne latérale saturée a été le point de départ d'une série de synthèses de corps cyclisés et en particulier du triphényl-1,9,10 naphtacène.

Dans la troisième partie, nous décrivons les réactions qui permettent de passer du même acide (diphényl-9', 10' anthroyl-2')-3 propionique au tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène, isomère du rubrène.

Cet ensemble de résultats peut être considéré comme un procédé supplémentaire d'obtention de l'enchaînement naphtacénique, pour la formation duquel on utilise habituellement des méthodes très différentes et des matières premières non anthracéniques.

En terminant, nous avons fait une étude spectrographique comparative des phénylnaphtacènes et des phénylchloronaphtacènes qui nous a donné un ensemble de résultats assez cohérents, concernant les déplacements bathochromes provoqués par l'introduction de substitutions phénylées ou chlorées dans la molécule du naphtacène.

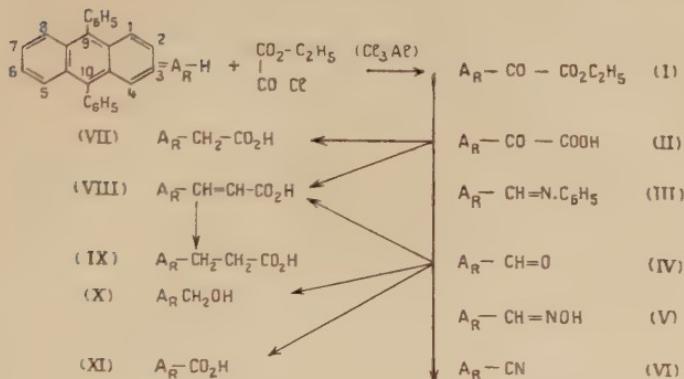
PREMIÈRE PARTIE

CONDENSATION DU CHLORURE D'ÉTHOXALYLE AVEC LE MÉSODIPHÉNYLANTHRAcÈNE

Nous étudierons ici, successivement, la suite des réactions qui, partant du mésodiphénylanthracène, permettent de passer à un aldéhyde anthracénique, le formyl-2 diphényl-9, 10 anthracène dont nous verrons quelques propriétés et, en particulier, sa condensation avec l'acide malonique.

Voici le schéma général de ces réactions (tableau I).

TABLEAU I

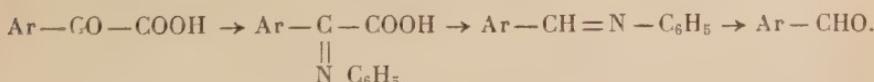


CHAPITRE PREMIER

Le formyl-2 diphényl-9,10 anthracène.

La méthode de préparation des aldéhydes aromatiques, due à Bouveault, est basée sur la décomposition des acides aryl glyoxyliques, obtenus par condensation en présence de chlorure d'aluminium, d'un hydrocarbure aromatique avec le chlorure d'éthoxalyle (¹⁶).

Ces acides glyoxyliques ArCOCOOH se décomposent sous l'influence de la chaleur, en donnant, avec de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique, un mélange de l'acide aromatique ArCOOH et de l'aldéhyde correspondant ArCHO (¹⁷). Bouveault a montré que, si on chauffe les acides glyoxyliques à 180° en présence d'aniline, il se forme successivement, le sel d'aniline, un acide iminé, puis, avec perte de gaz carbonique, une aldimine qu'on transforme en aldéhyde par simple hydrolyse :



La formation des acides arylglyoxyliques à partir du chlorure d'éthoxalyle a été étudiée par différents auteurs pour divers hydrocar-

(¹⁶) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1896, **15**, 1014.

(¹⁷) L. CLAISEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1877, **10**, 429.

bures aromatiques (18) (19) et pour les éthers-oxydes des phénols.

Pour éviter l'usage du chlorure d'éthoxalyle, produit assez laborieux à préparer, Verley (20) a proposé l'oxydation en milieu alcalin des arylméthylcétones bromées, méthode critiquée par Bouveault (21), qui redoutait la bromuration du noyau susceptible d'apporter des impuretés dans l'ester arylglyoxylique obtenu.

Nous avons cherché à appliquer la méthode de Bouveault au mésodiphénylanthracène, pour obtenir un aldéhyde anthracénique, substance pouvant présenter un intérêt particulier, au double point de vue de l'oxydation et de la photooxydation (22).

Nos premiers essais, inspirés de la technique primitive préconisée par Bouveault, donnèrent des résultats peu encourageants. En présence de sulfure de carbone, le milieu réactionnel n'est pas homogène, et il se forme un précipité important qui doit englober la majeure partie du chlorure d'aluminium. En effet, si l'on traite séparément le précipité et la solution surnageante, on obtient dans le premier cas, un peu de produit cristallisables ($F = 130^\circ$ environ), et dans le second cas, du diphénylanthracène un peu altéré (F vers 240° - 250°). On ne peut guère espérer améliorer la réaction en chauffant, car le diphénylanthracène est sensible au chlorure d'aluminium. Nous avons préféré effectuer la réaction à la température ordinaire, en milieu homogène, en utilisant le chlorobenzène, solvant qui s'est montré efficace et pratique.

Il n'y a guère à redouter une condensation parasite du chlorure d'éthoxalyle avec le chlorobenzène, ce solvant ayant souvent été utilisé dans les réactions de Friedel et Crafts. D'autre part, l'acide *p*.chlorophénylglyoxylique a été obtenu par oxydation de la *p*.chloroacétophénone ou de la *p*.chlorobromacétophénone (23) selon la méthode de Verley, et non par la méthode de Bouveault.

La suite des opérations, une fois obtenu le mésodiphénylanyl-glyoxylate d'éthyle (I) (tableau I), comporte la saponification de cet ester, et le passage à l'acide correspondant (II). Un chauffage de l'acide dans l'aniline fournit directement l'imine aldéhydique (III), d'où on passe à l'aldéhyde libre (IV) par hydrolyse acide (*).

Il faut ensuite déterminer, en quel point du noyau anthracénique la chaîne latérale se trouve fixée. Plusieurs procédés peuvent être envisagés qui intéressent soit le groupement glyoxylique, soit le groupement aldéhyde.

On a proposé le chauffage des acides arylglyoxyliques dans l'acide

(18) L. ROUSSET, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, **17**, 300.

(19) G. M. BADGER et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1940, 410.

(20) A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, **17**, 912.

(21) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, **17**, 1022.

(22) R. G. DOURIS, *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **229**, 224.

(23) A. COLLET, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, **21**, 69.

(*) Voir aussi p. 487.

sulfurique concentré⁽²⁴⁾ qui conduit aux acides arylcarboxyliques correspondants. Dans notre cas particulier, il n'y eut pas de résultat utilisable, peut-être à cause de la sensibilité du noyau à l'acide sulfurique. Le chauffage de l'ester avec de la poudre de verre contenant des traces de fer ne fut pas plus heureux⁽²⁵⁾. Restait l'oxydation de la chaîne latérale qui pouvait, elle aussi, conduire à l'acide diphényl-9,10 anthracène carboxylique, aussi bien dans le cas de l'acide diphényl-9,10 anthrylglyoxylique que dans celui de l'aldéhyde dérivant de cet acide.

Cette oxydation, essayée dans les deux cas, donna de bons résultats, surtout avec l'aldéhyde. La réaction menée en milieu acéto-chromique, conduit, par attaque du noyau en méso et de la chaîne latérale aldéhyde, à un diquinol acide, dont la formation dans ces conditions est une réaction habituelle du noyau, bien étudiée sur le diphénylanthracène lui-même par Ch. Dufraisse et J. Le Bras⁽³⁾. Ce diquinol acide, d'ailleurs connu⁽¹⁸⁾, donne par le procédé classique de réduction à l'iodure de potassium et hypophosphite de sodium, l'acide diphényl-9,10 anthracène carboxylique-2 (XI) qu'on identifie par comparaison avec un échantillon authentique (épreuve du mélange). Le corps de référence provenait de la carbonatation du magnésien du diphényl-9,10 bromo-2 anthracène⁽²⁶⁾.

La chaîne latérale de la série de produits préparés est donc bien fixée en position -2 du noyau anthracène.

Pour hydrogénérer complètement la fonction cétone de l'acide diphényl-9,10 anthrylglyoxylique nous avons employé la méthode de Huang-Minlon⁽²⁷⁾, qui repose sur la décomposition de l'hydrazone correspondante, par chauffage en milieu alcalin concentré, à la pression ordinaire et en présence de diéthylène glycol. On a ainsi obtenu l'acide diphényl-9,10 anthryl-2 acétique (VII), qui est le premier terme d'une série dont nous avons préparé quatre représentants. Ils possèdent, en commun, le double caractère d'être presque incolores et de présenter une fluorescence bleue intense en solution éthérée. On peut y voir un exemple de l'influence du couplage des chromophores sur la couleur, car contrairement à ces acides à carboxyles extranucléaires, l'acide diphényl-9,10 anthracène carboxylique-2, à carboxyle juxtanucléaire, est nettement jaune.

Le formyl-2 diphényl-9,10 anthracène possède des propriétés réductrices très atténées. Il ne réduit ni le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal) ni le réactif de Nessler même à chaud, peut-être à cause de son insolubilité dans l'eau. Nous avons vu qu'il s'oxydait régulièrement par l'acide chromique, à froid, en milieu acétique.

⁽²⁴⁾ L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, **17**, 363.

⁽²⁵⁾ *Synthèses organiques*, vol. **2**, p. 95 (éd. française).

⁽²⁶⁾ L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 192.

⁽²⁷⁾ HUANG-MINLON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2487.

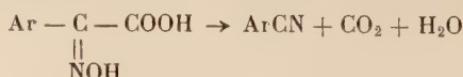
L'oxygène gazeux, à froid et à l'obscurité, ne l'attaque pratiquement pas, comme nous avons pu le constater au cours d'un essai qui dura environ 22 mois. Par contre, à la lumière solaire, et en solution sulfo-carbonique, il se transforme en photooxyde incolore, capable de restituer son oxygène avec un excellent rendement par chauffage sous vide. Après décomposition du photooxyde, on retrouve du formyl-2 diphényl-anthracène, peu souillé, dans lequel on ne peut mettre en évidence une formation appréciable de l'acide diphénylanthracène carboxylique correspondant. Cette expérience montre la résistance à l'oxydation de la fonction aldéhyde, mais aussi le caractère assez peu réactif de l'oxygène provenant de la décomposition des photooxydes.

Rappelons qu'une certaine incertitude persiste relativement à la réactivité de l'oxygène photooxydique. Ch. Dufraisse et L. Velluz (28), étudiant la décomposition du photooxyde du diméthoxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène, ont constaté l'incapacité de l'oxygène produit à oxyder à l'obscurité le tétraphénylnaphtacène ou l'hydrogène moléculaire, mais la possibilité d'impressionner la plaque photographique à travers un papier noir. Cette expérience permet de penser que l'oxygène libéré pourrait présenter, au moment de son émission, une certaine activité. Cependant, des mesures physicochimiques ont montré, pour ce même photooxyde, que sa décomposition devait libérer de l'oxygène moléculaire, donc relativement peu réactif (29).

Inversement, l'hydrogénéation du formyl-2 diphényl-9,10 anthracène par l'hydrure de lithium et d'aluminium conduit à l'alcool correspondant (X). Par contre les essais de réaction de Cannizzaro ont été peu probants, sans doute à cause de l'insolubilité du produit dans le milieu réactionnel aqueux ou même alcoolique. La réaction demeure très incomplète, et il est tout juste possible d'isoler une très petite quantité de l'acide provenant de la dismutation.

Le formyl-2 diphényl-9,10 anthracène réagit avec le chlorhydrate d'hydroxylamine pour donner une oxime (V), que la déshydratation transforme en nitrile (VI). Ce nitrile montre un curieux point de fusion double.

Le même nitrile peut être obtenu directement, à partir de l'acide diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylique (II) sur lequel on fait réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine, ce qui donne vraisemblablement un α -oximinoacide qu'il n'a pas été possible d'isoler. Mais ce produit brut, traité par l'anhydride acétique, fournit le nitrile précédent selon la réaction probable :



signalée comme réaction générale des α -oximinoacides (30).

(28) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **8**, 171.

(29) R. AUDUBERT et C. RACZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**, 380.

(30) A. HANTZSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1891, **24**, 50.

CHAPITRE II

Condensation du formyl-2 diphényl-9,10 anthracène et de l'acide malonique.

Après quelques essais infructueux d'application de la méthode de Perkin, nous avons condensé le formyldiphénylanthracène avec l'acide malonique en présence de pyridine et de pipéridine, ce qui conduit à l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 acrylique (VIII) (Condensation de Doebner).

Nous avons, d'autre part, appliqué avec succès cette méthode de condensation, directement à l'acide diphényl-9,10 anthryl 2 glyoxylique, ce qui donna avec un bon rendement, l'acide diphénylanthracylique précédent. Ce procédé économise des stades intermédiaires.

Quelle explication peut-on envisager pour cette dernière réaction ?

Doit-on penser que l'acide malonique réagit directement sur l'acide arylglyoxylique en donnant un dérivé intermédiaire triacide instable ou au contraire, que l'acide diphénylanthracylique se décompose, en donnant le formyldiphénylanthracène qui réagit à son tour sur l'acide malonique comme précédemment ?

Nous ne trancherons pas le débat, mais nous rappellerons qu'on a montré que les acides aryglyoxyliques peuvent se décomposer sous l'influence catalytique des amines et des aminoacides⁽³¹⁾. Nous avons, nous-même, vérifié que le chauffage de l'acide diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylique avec un mélange de pyridine et de pipéridine anhydres donne, avec un bon rendement, le formyl-2 diphényl-9,10 anthracène, au point que la réaction peut être considérée comme un moyen de préparation de cet aldéhyde. Nous pensons donc qu'il y a quelques chances pour que la formation intermédiaire de l'aldéhyde, précède la réaction avec l'acide malonique.

L'hydrogénéation des acides éthyléniques du type acrylique peut être obtenue par différentes méthodes. L'amalgame de sodium, par exemple, est très utilisé ; il a échoué dans notre cas particulier, peut-être à cause d'une attaque possible du noyau rendant la réaction très complexe ; un réactif alcalin (sodium et alcool amylique) a, en effet, été employé pour hydrogénérer en méso le diphényl-9,10 anthracène⁽³²⁾.

Après quelques essais avec le couple zinc-nickel⁽³³⁾, nous avons adopté finalement l'hydrogénéation catalytique en présence de nickel

⁽³¹⁾ V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, t. 41, 1266.

⁽³²⁾ Ch. DUFRAISSE, M. et Mme VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1078.

⁽³³⁾ V. HARLAY, *Gall. Pharm. Acta*, 1944, 47.

Raney, en opérant non pas sur l'acide libre peu soluble dans l'alcool, mais sur son sel de sodium. Nous avons ainsi obtenu l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 propionique (IX), homologue supérieur de l'acide signalé au chapitre précédent (VII).

Cet acide peut être cyclisé en utilisant une méthode que nous avons conservée par la suite, qui consiste à préparer intermédiairement le chlorure d'acide (sans l'isoler) et à effectuer la cyclisation de ce chlorure d'acide brut, en présence d'un agent comme le chlorure d'aluminium.

Si on prépare le chlorure d'acide intermédiaire, par action de chlorure de thionyle sur l'acide diphénylanthranyl propionique, on constate une formation assez importante de l'anhydride correspondant. Cette formation parasite a déjà été signalée (³⁴) et n'est pas très favorable à l'obtention d'un bon rendement de produit cyclisé, une moitié de l'acide provenant de l'anhydride se trouvant éliminée de la cyclisation. C'est pourquoi, nous avons préféré comme agent chlorant, le pentachlorure de phosphore.

Nous n'avons pas pu établir d'une façon certaine la structure exacte du composé de cyclisation, en ce qui concerne l'orientation linéaire ou angulaire du cycle pentagonal ajouté au noyau anthracène. Quelques essais de préparation de corps de référence, soit par oxydation de la molécule, soit en envisageant les procédés d'extension de cycles, n'ont pas donné de résultat et n'ont pu être poursuivis en raison de la très petite quantité de produit dont nous disposions.

Une étude spectrographique comparative effectuée sur l'acétyl-2 diphényl-9,10 anthracène (¹⁵), la diphényl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacénone-1 (p. 505) et sur le produit de cyclisation pentagonale, a fourni trois courbes d'absorption présentant des allures très analogues, n'apportant cependant aucune solution pour le problème posé, même quand on compare avec les spectres de l'indanone, de la téralone et de l'*o*-méthylpropiophénone (³⁵).

Il est cependant très vraisemblable que la cyclisation a été linéaire, étant donné le caractère privilégié de la position -2 du diphényl-9,10 anthracène, que l'expérience a vérifié dans tous les autres cas étudiés au cours de ce travail.

Partie expérimentale.

Chlorure d'éthoxalyle. — Ce corps a été préparé par action du chlorure de thionyle sur l'oxalate acide d'éthyle (³⁶) (³⁷).

(³⁴) *Synthèses organiques*, vol. 1, p. 235.

(³⁵) P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 332.

(³⁶) E. FOURNEAU et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, **41**, 537.

(³⁷) CONTZEN-CROWET, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1926, **35**, 165.

Diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylate d'éthyle (I), $C_{30}H_{22}O_3$. — Dans un ballon tricol muni d'un agitateur et d'une garde à chlorure de calcium anhydre, on introduit successivement 5 g de mésodiphénylanthrène (1 mol.), 5 g de chlorure d'éthoxalyle (2,5 mol.), 190 cm³ de monochlorobenzène sec puis 4 g de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé récemment sublimé (³⁸). La réaction demande 2,30 h environ, à la température ordinaire, en agitant. On traite alors le liquide vert foncé obtenu par un mélange de glace et de ClH, puis on épouse à l'éther. La solution éthérée, après lavage avec une solution de CO_3NaH est traitée selon les voies usuelles. Le résidu de la distillation des solvants cristallise par amorçage en présence d'un peu d'éther. On recristallise dans l'acétate d'éthyle : rendement global : 67 p. 100. Le produit se présente en petites aiguilles, jaune d'or ($F_{inst} = 135^\circ$).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,69 ; H, 5,15. — Tr. : C, 83,33 ; H, 5,19.

Diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylate de sodium. — On chauffe à reflux, pendant 2 heures, 5 g de l'ester précédent, 12,5 cm³ de soude à 10 p. 100, 25 cm³ d'alcool et 25 cm³ d'eau. Le sel de sodium cristallise par refroidissement en paillettes jaunes (rendement : 93 p. 100). On recristallise dans l'alcool à 95°.

Analyse. — Dosage de sodium dans un échantillon séché sous vide à 130° : Calc. p. 100, Na : 5,42 ; tr. : 5,39. Le produit recristallisé perd par séchage 12 p. 100 de son poids qu'il reprend par exposition à l'air.

Acide diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylique (II), $C_{28}H_{18}O_3$. — On l'obtient, en épousant à l'éther, le sel sodique précédent traité par ClH. L'acide libre obtenu après distillation de la solution éthérée (rendement : 93 p. 100) se présente en paillettes retenant énergiquement 17,5 p. 100 d'éther (0,97 mol.) qui ne part totalement que par chauffage à 110°-120° sous vide, pendant que le produit devient rouge-orangé ($F_{inst} = 156^\circ$). On peut aussi le recristalliser dans l'acide acétique dont il retient énergiquement 0,63 mol.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,57 ; H, 4,508. — Tr. : C, 83,1 ; H, 4,5.

N-phényl (diphényl-9,10 anthryl-2 méthanimine) (III), $C_{33}H_{23}N$. — On chauffe à 150° un mélange de 2 g d'acide diphénylanthrylglyoxylique et de 10 cm³ d'aniline. On arrête quand cesse le dégagement gazeux, puis on distille sous vide l'excès d'aniline. Le résidu est une huile épaisse qui cristallise par grattage en présence d'éther. On obtient

(³⁸) Ch. DUFRAISSE et A. ALLAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 533.

ainsi 1,85 g de produit. Après recristallisation dans le benzène, les cristaux retiennent 0,85 mol. de solvant, qu'on élimine par chauffage sous vide à 140°, $F_{inst} = 214^\circ$. Rendement final : 77 p. 100 de la théorie.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 91,42 ; H, 5,34 ; N, 3,23. — Tr. : C, 91,25 ; H, 5,22 ; N, 3,42.

Formyl-2 diphényl-9,10 anthracène (IV), $C_{27}H_{18}O$. — 1° On chauffe 1 g de l'imine précédente avec 2 cm³ d'alcool à 90° et 30 cm³ de ClH à 25 p. 100, au bain-marie bouillant, pendant 30 minutes. Le produit passe à l'orangé puis au jaune. Le rendement global est de 92 p. 100 en produit recristallisé dans le benzène. Le formyl-2 diphényl-9,10 anthracène se présente en petits cristaux jaunes donnant des solutions benzéniques à fluorescence bleue intense : $F_{inst} = 228^\circ$. Le mélange avec l'imine matière première fond vers 170°.

2° *Autre méthode.* — On chauffe au reflux, pendant 1 heure, un mélange de 0,20 g d'acide diphénylanthrylglyoxylique, 8 cm³ de pyridine et 22 gouttes de pipéridine. Un dégagement gazeux commence bien avant le début de l'ébullition. Après reprise par l'eau et extraction à l'éther, on obtient par les voies habituelles, un résidu cristallisé. La recristallisation dans le benzène donne 0,12 g de produit reconnu identique, par la mesure du point de fusion du mélange, au formyl-2 diphényl-9,10 anthracène préparé par la méthode ci-dessus (rendement global en premier jet : 67 p. 100).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,48 ; H, 5,06. — Tr. : C, 90,2 ; H, 5,02.

Oxydation chromique du formyl-2 diphényl-9,10 anthracène. — A une solution refroidie de 0,20 g de formyldiphénylanthracène dans 40 cm³ d'acide acétique, on ajoute 0,60 g d'anhydride chromique dissous dans 4 cm³ d'eau. On laisse en contact à froid, en agitant de temps à autre, pendant 6 heures. Ensuite, on ajoute de nouveau 0,60 g d'anhydride chromique et 4 cm³ d'eau, et on laisse réagir encore 6 heures. On reprend par l'eau et épouse à l'éther. Par extraction à la soude diluée, on sépare l'acide formé à l'état de sel de sodium. On passe ensuite à l'acide libre (0,27 g), qu'on recristallise dans l'acide acétique. L'acide diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène carboxylique-2 ainsi obtenu est solvaté. Par chauffage sous vide à 140°-145°, il perd 1,53 mol. d'acide acétique et fond à 189° (peu net) (15).

Analyse. — A été faite sur le produit renfermant 1,53 mol. d'acide acétique : Calc. p. 100 : C, 73,87 ; H, 5,26. — Tr. : C, 73,90 ; H, 5,16.

Acide diphényl-9,10 anthracène carboxylique-2 (XI) et ester méthylelique. — On fait bouillir 5 minutes 0,10 g du diquinol acide précédent avec 0,10 g d'iodure de potassium, 0,20 g d'hypophosphite

de sodium et 6 cm³ d'acide acétique. Au refroidissement, on recueille 0,065 g d'acide diphenylanthracène carboxylique-2 (73 p. 100 de la théorie), qu'on recristallise dans le benzène et sèche sous vide à 100° : $F_{inst} = 282^\circ$. Le mélange avec un échantillon authentique de Velluz (²⁶) fond aussi à 282°.

L'ester méthylique de cet acide a été préparé par estérification directe dans l'alcool méthylique en présence de gaz chlorhydrique, à l'ébullition. Recristallisé dans l'alcool méthylique, il fond à 170° (inst.), de même que son mélange avec un échantillon authentique (²⁶).

Phénylhydrazone du formyl-2 diphenyl-9,10 anthracène, C₃₃H₂₄N₂. — On porte au bain-marie bouillant 15 minutes, 0,30 g de formyl-2 diphenylanthracène, 0,12 g de phénylhydrazine et 23 cm³ d'acide acétique. La phénylhydrazone cristallise par refroidissement (85 p. 100 de la théorie). $F_{inst} = 287^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 6,24. — Tr. : N, 6,2.

Oxime du formyl-2 diphenyl-9,10 anthracène (V), C₂₇H₁₉NO. — On chauffe au bain-marie bouillant, pendant 1 heure, 0,25 g de formyl-2 diphenylanthracène, 0,06 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,5 cm³ de pyridine. Le produit de la réaction est versé dans 25 cm³ d'eau. On acidifie par ClH dilué en présence d'hélianthine puis extrait à l'éther, qui, après traitement habituel, fournit un résidu qu'on recristallise dans le benzène. On obtient ainsi 0,28 g de produit (rendement : 82 p. 100) qu'on sèche sous vide à 100° (perte de poids : 1,75 mol. de benzène). L'oxime désolvaté fond à 201° (inst.).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,83 ; H, 5,12 ; N, 3,75. — Tr. : C, 86,61 ; H, 5,09 ; N, 3,71.

Cyano-2 diphenyl-9,10 anthracène (VI), C₂₇H₁₇N. — 1° On traite à l'ébullition, pendant 1 heure, l'oxime précédent par 25 fois son poids d'anhydride acétique. On reprend ensuite par l'eau, extrait à l'éther, puis, par les traitements usuels, obtient le nitrile correspondant qu'on fait recristalliser dans l'acide acétique (rendement global : 60 p. 100). Le cyano-2 diphenyl-9,10 anthracène est de couleur jaune clair et donne des solutions éthérrées à fluorescence bleue intense ; $F_{inst} = 205^\circ$. Point de fusion du mélange avec l'oxime : 170°.

Ce nitrile, chauffé sous vide à 200° environ, change d'aspect *sans perdre de poids*. Ainsi traité, il fond à 215° (inst.). Recristallisé à nouveau dans l'acide acétique, il fond à nouveau à 205°.

2° *Autre méthode.* — On chauffe au reflux, pendant 1/2 heure, 1 g de diphenyl-9,10 anthryl-2 glyoxylate de sodium, 0,35 g de chlorhydrate

d'hydroxylamine et 30 cm³ d'alcool à 90°. Ensuite, on distille au 1/3, ce qui précipite du chlorure de sodium, et épouse par l'éther en présence de ClH dilué. L'opération habituelle conduit à un résidu huileux qui n'a pas cristallisé. On le traite directement par 25 cm³ d'anhydride acétique à l'ébullition pendant 1/2 heure. Par refroidissement le nitrile précédent cristallise, et on obtient, avec les récupérations, 0,60 g de produit, $F_{inst} = 205^\circ$ (rendement brut : 72 p. 100). L'identité des deux produits est prouvée par l'étude du point de fusion du mélange.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 91,23 ; H, 4,82 ; N, 3,94. — Tr. : C, 90,79 ; H, 4,95 ; N, 3,95.

Diphényl-9,10 anthracène méthylol-2 (X), C₂₇H₂₀O. — Dans une fiole portant un réfrigérant et un agitateur mécanique, on introduit 0,10 g d'hydrure de lithium et aluminium et 5 cm³ d'éther anhydre, puis, peu à peu, une suspension de 0,20 g de formyl-2 diphényl-9,10 anthracène dans 20 cm³ d'éther anhydre. La réaction est terminée en quelques minutes. On détruit le gros excès d'hydrure par addition prudente d'eau, puis on décompose le complexe alumino-lithien par addition d'acide sulfurique au 1/10. L'extrait éthéré, peu coloré, présente une fluorescence violette intense. L'alcool isolé est recristallisé dans le benzène ou mieux dans le toluène (0,14 g de produit de premier jet). Le rendement global, avec les récupérations est de 85 p. 100. $F_{inst} = 178^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 89,96 ; H, 5,59. — Tr. : C, 89,72 ; H, 5,55.

Acide diphényl-9,10 anthryl-2 acétique (VII), C₂₈H₂₀O₂. — On chauffe 1/2 heure à reflux au bain d'huile à 100°-110°, un mélange de 0,50 g de diphénylanthracène glyoxylate d'éthyle, 5 cm³ de diéthylène-glycol, 0,25 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 90 p. 100 et 0,40 g de potasse. On enlève le réfrigérant puis on chauffe 2 heures à 210°-220°. Le produit de la réaction est repris par de l'acide chlorhydrique dilué puis extrait à l'éther. La solution éthérée décolorée au norit, donne après distillation un résidu, pesant 0,44 g. On le recristallise dans l'acétate d'éthyle ce qui donne 0,31 g de produit en deux jets (rendement global : 67 p. 100). Ce sont de petits cristaux incolores à fluorescence bleue intense dans l'éther. $F_{inst} = 217^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,57 ; H, 5,19. — Tr. : C, 86,46 ; H, 5,3.

Photooxyde du formyl-2 diphényl-9,10 anthracène, C₂₇H₁₈O₃. — Une solution de 0,30 g de formyl-2 diphényl-9,10 anthracène dans 300 cm³ de sulfure de carbone est exposée au soleil. Elle se décolore et perd complètement sa fluorescence en 3 à 4 heures. On concentre sous vide à basse température et lave les cristaux du photooxyde obtenu avec

un peu d'éther. On obtient ainsi 0,20 g de photooxyde bien blanc (57 p. 100 de la théorie).

Décomposition thermique. — 0,080 g de photooxyde est chauffé sous vide de la trompe à chute de mercure. La décomposition commence à 130°. On recueille 4,5 cm³ de gaz (mesurés à 15° et 766 mm de Hg) constitués par de l'oxygène presque pur, qui correspond à 93 p. 100 de l'oxygène photooxydique. Le résidu est du formyl-2' diphényl-9,10 anthracène légèrement altéré ($F_{inst} = 224^\circ$) dans lequel on ne peut mettre en évidence l'acide correspondant.

Acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 acrylique (VIII), C₂₉H₂₀O₂. — On fait bouillir à reflux, pendant 3,30 h, un mélange de 1 g de formyl-2' diphényl-9,10 anthracène avec 1 g d'acide malonique, 10 cm³ de pyridine anhydre et 40 gouttes de pipéridine anhydre. On reprend ensuite par un gros excès d'éther et laisse reposer à la glacière : il précipite un sel de pipéridine cristallisé, insoluble dans l'éther, qui pèse 1,60 g. A partir de ce sel, on obtient 1,01 g d'acide libre par les procédés usuels (90 p. 100 de la théorie). On recristallise dans le benzène (solvatation : 0,72 mol.) ou plus avantageusement dans le toluène (solvatation : 0,37 mol.). Le rendement global en produit recristallisé est, dans ce dernier cas, de 80 p. 100.

Le produit se présente en fines aiguilles jaunes, $F_{inst} = 278^\circ$. L'examen des différents jets de recristallisation dans le toluène (aspect microscopique et point de fusion) n'a pas montré de différence permettant de conclure à la présence d'isomères *cis-trans*.

Autre méthode. — On chauffe au reflux pendant 3 heures : 0,50 g d'acide diphényl-9,10 anthracène-glyoxylique-2, 0,30 g d'acide malonique, 5 cm³ de pyridine et 20 gouttes de pipéridine anhydre. Le produit de la réaction est traité comme ci-dessus. Rendement en produit brut : 86 p. 100 de la théorie.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,97 ; H, 5,03. — Tr. : C, 86,96 ; H, 5,26.

Acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 propionique (IX), C₂₉H₂₂O₂. — On part de 1 g d'alliage de Raney qu'on traite selon la méthode de Delépine et Horeau (39), en supprimant le lavage terminal à l'acide acétique. Le catalyseur est recouvert de 5 cm³ d'alcool à 90° et le tout est placé 48 heures sous atmosphère d'hydrogène pur. A ce moment, on ajoute 0,91 g d'acide diphénylanthracène acrylique, 5 cm³ de soude normale, 40 cm³ d'alcool à 90° et 10 cm³ d'eau. On agite en atmosphère d'hydrogène. L'opération est terminée en 15 minutes et le volume total d'hydrogène absorbé (ramené à 0° et 760 mm Hg) est de 52 cm³ (Théo-

(39) M. DELÉPINE et A. HOREAU, Bull. Soc. Chim., 1937, 4, 31.

rie = 50,8 cm³). L'allure de l'hydrogénéation est très régulière, la fin de l'opération très nette. Après les traitements usuels d'isolement, le produit brut obtenu est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. On obtient ainsi, en deux jets, 0,78 g de produit pur (85 p. 100 de rendement), cristallisé en petites aiguilles incolores, présentant une fluorescence bleue intense en solution éthérée. F_{inst} = 205°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,55 ; H, 5,51. — Tr. : C, 86,39 ; H, 5,59.

Anhydride de l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 propionique, C₅₈H₄₂O₃. — Ce produit a été obtenu au cours d'une tentative de préparation du chlorure d'acide correspondant qui n'a pas pu être isolé : 0,50 g d'acide diphénylanthrylpropionique est mis en contact avec 2 g de chlorure de thionyle pur (¹⁰) à la température ordinaire pendant 30 minutes. On chasse ensuite l'excès de chlorure de thionyle, par distillation sous vide, en chauffant le moins possible dans de l'eau tiède. On reprend par quelques gouttes de benzène et chasse sous vide, par deux fois. Le résidu, d'aspect résineux, est additionné d'éther anhydre : il se forme des aiguilles fines, incolores, qu'on peut recristalliser dans le toluène. F_{inst} = 230°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 88,52 ; H, 5,38. — Tr. : C, 88,15 ; H, 5,37.

Comme confirmation, on a également préparé cet anhydride en chauffant au reflux, pendant 1 heure, 0,10 g d'acide diphénylanthrylpropionique avec 5 cm³ d'anhydride acétique et 5 cm³ de chlorure d'acétyle. On obtient le même produit, P. F. du mélange = 230°.

Cyclisation de l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 propionique, C₂₉H₂₀O. — Dans un tube à centrifuger, on met : 0,30 g de pentachlorure de phosphore et 6 cm³ de benzène déthioféné, puis 0,30 g d'acide diphénylanthrylpropionique. On broye le mélange avec un agitateur, puis on laisse en contact, à froid en agitant de temps à autre, pendant 15 minutes. On centrifuge, puis distille le liquide surnageant séparé à la température la plus basse possible, avec deux reprises par quelques gouttes de benzène pur. Au résidu brut de cette distillation, on ajoute 18 cm³ de monochlorobenzène sec et 0,15 g de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. On laisse en contact pendant 15 minutes en agitant de temps à autre, puis après traitement par la glace et ClH, extrait à l'éther. La solution organique séparée, traitée comme d'habitude, donne un résidu cristallisé pesant 0,21 g (74 p. 100 de la théorie). On recristallise dans le toluène. La cétone cyclique ainsi préparée se

(¹⁰) *Synthèses organiques*, vol. 2, 502 (note 1).

présente en petits cristaux, jaunes, massifs, sublimables à 200°-210° sous vide de la trompe à mercure. $F_{inst} = 219^\circ$.

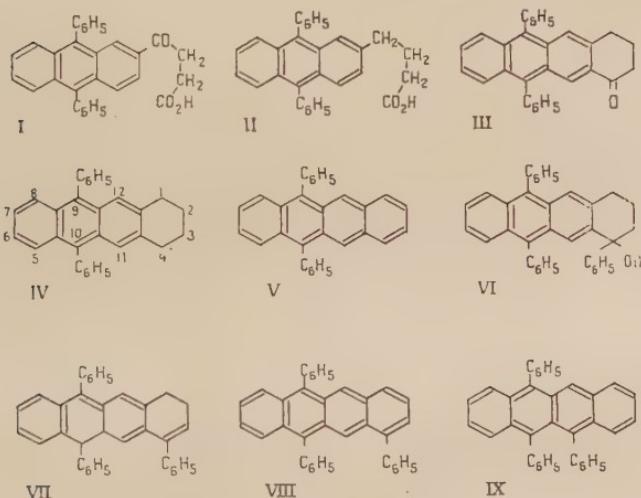
Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,6% ; H, 5,24. — Tr. : C, 90,8% ; H, 5,52.

DEUXIÈME PARTIE

LE TRIPHÉNYL-1,9,10 NAPHTACÈNE

Nous étudions dans cette deuxième partie, la suite des réactions qui, partant du mésodiphénylanthracène et de l'anhydride succinique, ont permis de passer du noyau anthracénique au noyau naphtacénique, et de préparer, en particulier, le triphényl 1,9,10 naphtacène. Le tableau ci-dessous résume les grandes lignes de ces opérations (la numérotation des sommets du naphtacène est indiquée dans la formule IV).

TABLEAU II



CHAPITRE PREMIER

**Acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3
propionique et ses dérivés.**

La condensation, en présence de chlorure d'aluminium anhydre, de l'anhydride succinique et d'un hydrocarbure aromatique, aboutit à la formation d'un céto-acide 1-4. Cette réaction appliquée en 1882 par Burcker à la préparation de l'acide benzoylpropionique (⁴¹), a été utilisée par de nombreux auteurs pour la préparation de produits cycliques, en particulier à noyau phénanthréniqne (Haworth).

La condensation de l'anthracène avec l'anhydride succinique en milieu nitrobenzénique semble avoir été étudiée, pour la première fois, dans un brevet allemand dont l'auteur F. Mayer, annonça l'isolement d'un céto acide fondant à 160°. Cette synthèse fut reprise, d'une part par Fieser et Peters en 1932 (⁸) puis Cook et Robinson en 1938 (⁹). Ces derniers qui conduisent la réaction à froid pendant 72 heures, obtiennent par séparation à l'aide d'un sel alcalin peu soluble, un céto-acide $F=220^{\circ}$ identifié comme acide anthroyl-2 propionique, l'acide du brevet allemand devant être un mélange d'isomères (voir aussi p. 480).

Nous nous sommes proposé d'appliquer ce mode de synthèse au mésodiphénylanthracène. Quelques essais préliminaires en milieu nitrobenzénique n'ayant pas donné de bons résultats, nous avons à nouveau utilisé le monochlorobenzène comme solvant.

Le monochlorobenzène peut réagir avec l'anhydride succinique en présence de Cl_3Al , mais les conditions que nous avons employées ne sont pas favorables à cette réaction (⁴²) et, d'autre part, la réaction concurrente avec le diphényl-9,10 anthracène doit être prédominante. Nous avons opéré à froid, dans un récipient rempli au 1/3 de billes de verre, placé sur une secouuseuse électrique, pour obtenir un meilleur contact des éléments réactionnels.

Une fois obtenu l'acide diphényl-9,10 anthroylpropionique (I) (tableau II), il restait à déterminer en quel endroit exact du noyau diphénylanthracène se trouvait fixée la chaîne latérale. A cette fin, nous avons pratiqué une oxydation acétochromique, dans l'espoir de brûler la chaîne latérale et d'obtenir un corps de référence, qui, si cette chaîne était accrochée en position -2, aurait été l'acide diphényl-9,10 anthracène carboxylique-2 de Velluz (²⁶). Plusieurs essais furent mis en

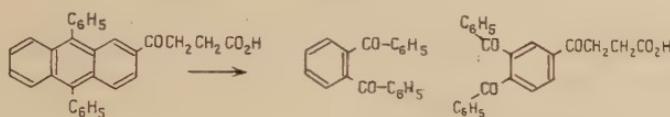
(⁴¹) E. BURCKER, *Ann. Chim. Phys.*, 1882, **26**, 435.

(⁴²) *Organic Reactions*, vol. **5**, p. 263.

œuvre, en variant les conditions expérimentales et en s'inspirant des expériences de Dufraisse et Le Bras (3) à propos de l'oxydation acétochromique du mésodiphénylanthracène.

Ces essais n'ont pas donné les résultats attendus. Si on opère à froid et en milieu acétique additionné d'eau, on ne peut isoler de fraction acide cristallisable. Au contraire, si on opère au bain-marie bouillant on peut extraire, du produit de la réaction, deux fractions séparables.

On isole d'abord un produit neutre, qui n'est autre que de l'orthodibenzoylbenzène, déjà signalé par différents auteurs au cours d'expériences de coupures du noyau mésodiphénylanthracénique (43). On obtient en même temps une fraction acide, non fluorescente, qui n'est pas un diquinol. Ce produit acide pourrait provenir d'une coupure oxydante, analogue à celle qui donne l'orthodibenzoylbenzène, mais intéressant l'autre moitié de la molécule :



Les contrôles analytiques effectués cadrent avec cette hypothèse, en précisant que la chaîne latérale céto-acide n'a pas été détruite : l'oxydation acétochromique coupe le noyau et respecte la chaîne latérale. Le corps acide obtenu est un succinyldibenzoylbenzène.

Fieser et Peters (8) Cook et Robinson (9) ont obtenu des résultats analogues au cours de l'étude de l'oxydation acétochromique de l'acide anthroyl-2 propionique, qui leur a fourni l'acide anthraquinonyl-2 propionique : ici encore, la chaîne latérale céto-acide résiste à l'oxydation, tandis que le noyau est attaqué en méso, pour donner un dérivé anthraquinonique stable, que seule l'oxydation permanganique en milieu alcalin pourra transformer en acide anthraquinone carboxylique. Ces faits sont en accord avec la réaction classique d'oxydation chromique de l'anthracène, aboutissant à l'antraquinone, qui montre bien la sensibilité en méso du noyau anthracène.

Quel que soit l'intérêt de ces résultats, ils ne fournissent pas la solution au problème posé, concernant la position de la chaîne latérale céto-acide dans le noyau diphenylanthracène.

Laissant provisoirement de côté cette question, nous avons poursuivi en préparant, à partir de l'acide diphenyl-9,10 anthroylpropionique, d'abord l'acide saturé correspondant (ac. diphenylanthrylbutyrique) (II) (tableau II), puis, par cyclisation de ce dernier, la cétone cyclique (III) capable, par désoxydation et déshydrogénération, de conduire à un hydrocarbure aromatique à quatre cycles. Si cet hydrocarbure se révélait de

(43) H. SIMONIS et P. REMMERT, Ber. deutsh. chem. Ges., 1915, 48, 208.

nature naphtacénique, le problème de la constitution exacte de la cétone cyclique et de ses précurseurs se trouverait résolu.

L'hydrogénéation de la fonction cétonique de l'acide diphenylanthroyl-propionique conduit à des produits différents selon les méthodes employées. L'emploi de l'hydrogène gazeux en présence de nickel de Raney, en milieu légèrement alcalin comme le conseillent Delépine et Horeau (39), transforme la fonction cétone en fonction alcool secondaire. En prenant certaines précautions, nous avons pu isoler, à la fois, l'acide alcool 1-4 et la lactone correspondante, le passage de l'un à l'autre étant d'ailleurs très facile, comme c'est la règle pour les acides alcools 1-4.

Pour transformer le groupement CO en groupe CH₂ et obtenir l'acide diphenyl-9,10 anthrylbutyrique (II), nous avons essayé la méthode de Clemmensen, ou plutôt sa variante moins brutale dite de Clemmensen-Martin (44). Les résultats furent assez irréguliers et décevants, le rendement se montrant généralement médiocre. D'autre part, à côté de produits résineux, il se formait, par doublement, une fraction neutre cristallisante, très probablement constituée par un glycol α -bitertiaire lactonisé (dosage carbone hydrogène et cryoscopie).



Un phénomène analogue a été signalé par Huang-Minlon (27) au cours de l'hydrogénéation Clemmensen de l'acide *p*-phénoxybenzoyl-propionique.

Ce résultat montre que la réaction de Clemmensen ne passe pas nécessairement de façon directe du group :=CO au groupe —CH₂— comme on a tendance à l'écrire habituellement. Il s'est formé ici, par hydrogénéation incomplète et duplication, un dérivé pinacolique fixé sous forme de dilactone.

Dans l'espoir d'améliorer la préparation de l'acide diphenylanthrylbutyrique, nous avons mis en œuvre la méthode de Huang-Minlon (27) qui nous a donné de bons résultats.

Pour la cyclisation de l'acide diphenylanthrylbutyrique ainsi obtenu, nous avons utilisé une méthode, déjà signalée, qui consiste à préparer le chlorure d'acide correspondant, puis à provoquer une condensation intramoléculaire de Friedel et Crafts. Nous avons ainsi obtenu une cétone cyclique dont la configuration exacte restait à déterminer.

Le chlorure d'acide intermédiaire n'a pas été isolé, mais accessoire-

(44) E. L. MARTIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **58**, 1438.

ment, nous avons fait réagir le produit brut le contenant sur de l'aniline, ce qui nous a permis d'obtenir l'anilide correspondant à l'acide diphenyl-9,10 anthrylbutyrique.

CHAPITRE II

Étude des propriétés et de la constitution de la cétone cyclique précédente.

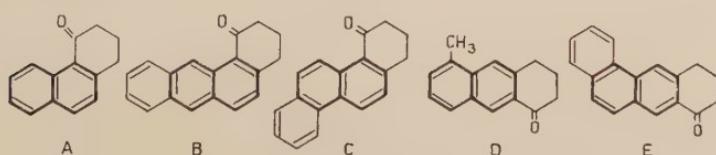
Dans ce qui précède, rien ne permet de connaître la position de la chaîne latérale butyrique sur le noyau diphenyl-9,10 anthracène, pas plus que le sens de la cyclisation de cet acide diphenyl-9,10 anthrylbutyrique.

Nous avons groupé dans le tableau III cinq exemples de cyclisation relatifs à des acides butyriques substitués par un noyau naphtalénique, anthracénique ou phénanthrénique. L'examen de ce tableau où, dans chaque formule, nous avons pour plus de clarté figuré en traits gras, un noyau naphtalénique partiel, va nous aider à préciser la position de notre problème.

En effet, on constate, dans les exemples cités, que si le sommet 8 du noyau naphtalénique partiel est libre (cas A, B, C), la cyclisation est toujours angulaire. Il suffit, par contre, que ce sommet soit occupé par un méthyle (exemple D), ou engagé dans un noyau supplémentaire (exemple E), pour que la cyclisation devienne linéaire.

Ces exemples ne fournissent pas une règle générale, laquelle se trouverait en défaut, dans certains cas où le sens de la cyclisation dépend des conditions expérimentales (acide phénanthryl 2'-4 butyrique, par exemple), mais on peut penser qu'il y a quelques chances pour que la cyclisation de l'acide (diphenyl-9',10' anthryl-2')-4 butyrique soit linéaire, puisque cet acide montre des empêchements stériques, au moins aussi importants que ceux qu'on observe dans les formules D et E du tableau III.

TABLEAU III



Par contre, si l'acide en jeu était l'acide (diphenyl-9',10' anthryl-1')-4 butyrique, la cyclisation ne pourrait être qu'angulaire.

Une première indication nous a été donnée par une expérience de pyrolyse de la cétone cyclique (III) (tableau II) sur poudre de zinc. Cette opération assez brutale, surtout quand on la pratique sous la forme primitive due à Gabriel et Leupold (⁴⁵), est une réaction très générale permettant de passer au naphtacène à partir de tous ses dérivés, de ses hydrures comme de ses oxydes. La méthode a été très perfectionnée par Ch. Dufraisse et R. Horclois (⁴⁶), et aussi par Ch. Marschalk (⁴⁷).

Ne cherchant qu'à avoir une indication, nous avons opéré d'une façon très simple (et aussi très brutale), qui nous a cependant donné, à partir de la cétone cyclique, une résine impure montrant au spectroscope un spectre très nettement naphtacénique. Ce résultat, qui demandait à être confirmé, apportait cependant une forte présomption en faveur de la cyclisation linéaire d'un acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 butyrique.

La cétone cyclique fut alors soumise à l'hydrogénéation selon la méthode de Huang-Minlon (²⁷) qui réduisit le groupement CO en groupe CH₂ avec formation d'un hydrocarbure possédant le noyau diphénylanthracène auquel se trouve adjoint un noyau hexagonal supplémentaire tétrahydrogéné. Le produit obtenu se montra identique au tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphtacène (IV), préparé par Ch. Dufraisse et R. Horclois (⁴⁶), en réduisant l'hexahydro-1,2,3,4,9,10 dihydroxy-9,10 diphényl-9,10 naphtacène, lui-même obtenu par phénylation de la tétrahydro-1,2,3,4 naphtacènequinone-9,10.

Contrairement à ce qui arrive dans le procédé des auteurs précités, nous avons obtenu, sans difficulté, notre composé exempt de son produit de déshydrogénéation, le diphényl-9,10 naphtacène. Cette différence doit provenir de la grande tendance de l'hexahydrodihydroxydiphényl-naphtacène à donner du diphényl-9,10 naphtacène par perte d'eau et d'hydrogène, comme le signalent Ch. Dufraisse et Horclois. Cette réaction secondaire se produit, probablement, en même temps que la réduction qui donne le tétrahydrodiphénylnaphtacène, d'où la formation d'un produit souillé, difficile à purifier autrement que par chromatographie.

Pour passer au diphényl-9,10 naphtacène, un premier essai a consisté à chauffer le tétrahydrodiphénylnaphtacène sur litharge à 300°, procédé utilisé dans ce cas particulier par Ch. Dufraisse et Horclois, corrélativement avec la réduction selon la méthode de Haller et Guyot (²) du dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 diphényl-9,10 naphtacène, qui est le meilleur procédé de préparation du diphényl-9,10 naphtacène. Notre expé-

(⁴⁵) S. GABRIEL et E. LEUPOLD, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1898, **31**, 1279.

(⁴⁶) Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 1886.

(⁴⁷) Ch. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 1118.

rience donna un produit de purification laborieuse, une grande partie de la matière première étant inattaquée.

Nous avons alors essayé la déshydrogénération utilisant le charbon palladié comme catalyseur. Ce procédé a été employé par de nombreux auteurs, dans des conditions très variées : sans solvant à la température d'ébullition du produit (⁴⁸), par chauffage à sec avec réception des gaz dégagés (⁴⁹), avec un solvant à point d'ébullition élevé tel que le trichlorobenzène (⁵⁰) ou le naphtalène (⁵¹). L'emploi du naphtalène à l'ébullition nous a permis d'obtenir, en présence de charbon palladié, du diphenyl 9,10 naphtacène (V) parfaitement caractéristique.

Cet ensemble d'expériences prouve que la cétone cyclique étudiée est la diphenyl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacénone-1, et que ses précurseurs sont l'acide (diphenyl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique et l'acide (diphenyl-9',10' anthryl-2')-4 butyrique.

CHAPITRE III

Passage au triphényl-1,9,10 naphtacène.

Nous avons d'abord essayé la phénylation de la cétone cyclique en utilisant le bromure de phénylmagnésium qui se montra insuffisamment réactif, puis nous avons employé le phényllithium qui donna de bons résultats, à condition d'opérer sous atmosphère d'azote avec un réactif préalablement titré. Le corps ainsi obtenu est un alcool tertiaire, l'hydroxy-1 tétrahydro-1,2,3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène (VI) (tableau II), qui présente une certaine fragilité. Déjà, il se décompose partiellement par simple chauffage à sec. Traité par l'acide acétique à l'ébullition, il se transforme totalement en un hydrocarbure, le dihydro-3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène (VII).

Plusieurs exemples de déhydratation analogues ont été étudiés dans la série des alcoyl 1 téralol 1 par Jacques (⁵²). L'auteur a remarqué que cette déhydratation se déroulait normalement par chauffage à 200° en l'absence de déshydratants, alors qu'au contraire, en présence d'acide formique ou de bisulfate de potassium, il se produisait une dismutation plus ou moins complète fournissant un mélange de dihydronaphta-

(⁴⁸) R. P. LINSTEAD, A. F. MILLIDGE, S. I. S. THOMAS et A. L. WALPOLE, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1146.

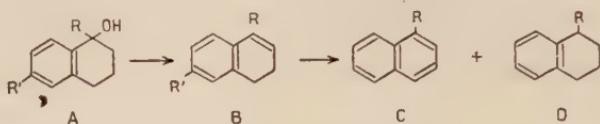
(⁴⁹) M. M. JANOT, J. KEUFER et J. LE MEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 233.

(⁵⁰) Ch. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 1120.

(⁵¹) E. MOSETTIG et H. M. DUVALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 367.

(⁵²) J. JACQUES, *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **237**, 1252.

lène (B), de naphtalène (C) et de téraline (D). Le phénomène de dismutation peut d'ailleurs s'observer séparément en chauffant un produit du type B à l'ébullition avec l'acide formique.



Dans notre cas, l'existence d'une complication de ce genre se traduirait par un phénomène très visible : la présence d'une impureté naphtacénique provoquerait l'apparition d'une fluorescence verte et d'un spectre d'absorption caractéristique. Le produit recristallisé que nous avons obtenu est jaune clair et présente en solution benzénique une fluorescence bleue. Son spectre est un spectre anthracénique ne présentant pas de bande dans le visible (voir p. 515). D'autre part, si on chauffe le triphényl-1,9,10 dihydro-3,4 naphtacène à l'ébullition pendant 1 heure dans l'acide formique pur, on ne remarque aucune modification, qui pourrait être l'indice d'une dismutation.

Nous avons cherché à étendre ces recherches à un composé éthylénique, correspondant à l'alcool secondaire qu'on obtient en réduisant la diphenyl-9,10 térahydro-1,2,3,4 naphtacénone-1 par l'hydrure de lithium et d'aluminium. Mais, si l'alcool secondaire a été facilement obtenu, les essais de déshydratation ne donnèrent pas de résultats utilisables.

Pour obtenir l'aromatisation complète de la molécule et préparer le triphényl-1,9,10 naphtacène, nous avons déshydrogéné en présence de charbon palladié le dihydro-3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène. Le corps obtenu (VIII) (tableau II) rouge-orangé⁽⁵³⁾, facilement photooxydable, est nettement distinct du triphényl-9,10,11 naphtacène (IX) préparé à partir du rubrène, par Ch. Dufraisse et M. Badoche⁽⁵⁴⁾. Les points de fusion sont très différents et les spectres sont décalés très sensiblement. Nous reviendrons d'ailleurs, plus loin, sur la comparaison des spectres d'absorption dans la série des phénylnaphtacènes.

Partie expérimentale.

Acide (diphenyl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique (I), $C_{30}H_{22}O_3$. — Dans un ballon à fond rond rempli au 1/3 de billes de verre et portant un bouchon avec garde à chlorure de calcium anhydre, on

⁽⁵³⁾ R. G. DOURIS, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 2233.

⁽⁵⁴⁾ CH. DUFRAISSE et M. BADOCHE, *C. R. Ac. Sc.*, 1931, **193**, 242.

met 5 g de mésodiphénylanthracène, 1,80 g d'anhydride succinique (1 mol. + 20 p. 100) ⁽⁵⁵⁾ et 150 cm³ de monochlorobenzène sec. On plonge le ballon dans la glace 1/4 d'heure puis on ajoute, par petites portions et en agitant, 4,83 g de chlorure d'aluminium pulvérisé. On laisse dans la glace encore 1/2 heure en agitant assez souvent, puis on agite mécaniquement pendant 1,30 h à la température ordinaire. Au bout de ce temps, le liquide violet est traité par la glace et ClH ce qui fournit une émulsion jaune qu'on épouse à l'éther. La solution éthérée est alors lavée avec une solution de soude diluée, en léger excès par rapport à l'acide diphenylanthroylpropionique théoriquement produit par la condensation (0,12 g de NaOH pour 1 g de diphenylanthracène mis en jeu). Il passe dans la couche aqueuse un sel de sodium en grande partie insoluble. Il faut plusieurs heures pour obtenir une séparation convenable qui, cependant, reste assez laborieuse.

La suspension aqueuse est alors traitée par les voies habituelles, ce qui donne un résidu acide qui cristallise spontanément. Après lavage avec un peu d'éther, il pèse 4,70 g (74 p. 100 de théorie). On recristallise dans l'acétate d'éthyle (rendement de cristallisation : 90 p. 100 en deux jets).

Le produit se présente en très petits cristaux jaune très clair ne retenant pas de solvant. $F_{inst} = 217^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,69 ; H, 5,15. — Tr. : C, 83,5 ; H, 4,9.

(Diphényl-9',10'-anthroyl-2)-3 propionate d'éthyle, C₃₂H₂₆O₃. — On obtient ce corps par estérification directe de 1 g de l'acide précédent dans 20 cm³ d'alcool absolu, à l'ébullition pendant 1 heure, avec affusion intermittente de gaz chlorhydrique sec. L'ester cristallise par refroidissement en aiguilles cotonneuses jaune verdâtre (90 p. 100 de la théorie). On recristallise dans l'acétate d'éthyle (premier jet 75 p. 100). $F_{inst} = 148^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,83 ; H, 5,71. — Tr. : C, 83,5 ; H, 5,6.

Oxydation chromique de l'acide (diphényl-9',10'-anthroyl-2)-3 propionique. — On chauffe 1/4 d'heure au bain marie bouillant : 0,55 g du céto-acide, 50 cm³ d'acide acétique, 2,50 g d'anhydride chromique et 5 cm³ d'eau. On reprend par l'eau puis extrait soigneusement à l'éther. On épouse ensuite la solution éthérée par la soude diluée, ce qui permet de séparer, par les méthodes usuelles, une fraction neutre pesant 0,06 g et une fraction acide (libérée) pesant 0,32 g.

1^{er} La fraction neutre, incolore, non fluorescente, est recristallisée

⁽⁵⁵⁾ *Synthèses organiques*, vol. 2, p. 162.

dans l'acide acétique. Ce corps, $F_{inst} = 145^\circ$, se colore en violet par léger chauffage dans l'acide sulfurique (caractères de l'orthodibenzoylbenzène). Le mélange avec un échantillon authentique fond sans abaissement⁽³⁾.

2^o La fraction acide, recristallisée dans le toluène ou l'acétate d'éthyle, se présente en cristaux incolores, non fluorescents, non transformables par action de l'iode de potassium et de l'hypophosphite. $F_{inst} = 167^\circ$.

Contrôles analytiques. — Constitution supposée : $C_{24}O_5H_{18}$.

Succinyl-1 dibenzoyl-4,5 benzène :

1^o Dosage acidimétrique sur 0,0768 g de produit en milieu hydroalcoolique. Tr. M : 382. — Calc. M : 386,38.

2^o Anal. : Calc. p. 100 : C, 74,6 ; H, 4,69. — Tr. : C, 74,47 ; H, 4,84.

Hydrogénéation de l'acide diphenyl-9,10 anthroyl-2 propionique en présence de nickel de Raney. — On agite, dans l'hydrogène pur, une solution de 0,50 g de céto-acide, 1,2 cm³ de soude normale, et 20 cm³ d'alcool à 90°, avec du nickel platiné⁽³⁹⁾ provenant du traitement de 1 g d'alliage de Raney. L'absorption d'hydrogène se ralentit beaucoup au bout de 25 minutes sans cesser totalement. Finalement, le volume d'hydrogène disparu est un peu supérieur à la théorie (29 cm³ au lieu de 26 cm³ théorique), la solution a pris une fluorescence bleue.

On filtre le catalyseur, on étend d'eau glacée et acidifie franchement par l'acide acétique en présence de glace. On épouse à l'éther. Le traitement de cet extractum, par une solution de carbonate de sodium, permet de séparer :

1^o une fraction neutre pesant 0,03 g ;

2^o une fraction acide (libérée par l'acide acétique en présence de glace) pesant 0,42 g.

La fraction neutre, recristallisable dans l'acétate d'éthyle se présente en petits cristaux losangiques, retenant 0,37 mol. de solvant. $F_{inst} = 175^\circ$ (après désolvatation à 140° sous vide).

La fraction acide se présente en petites aiguilles, recristallisables dans le mélange benzène-éther de pétrole. $F_{inst} = 193^\circ$. Le mélange des deux fractions fond à 160° environ. On transforme facilement la fraction acide en fraction neutre lactonique par fusion ou par ébullition en milieu acétique en présence d'une trace de ClH.

Anal. : 1^o (Diphényl-9',10' anthryl-2')-butanolide-1,4 :

Calc. p. 100 : C, 86,92 ; H, 5,35. — Tr. : C, 86,72 ; H, 5,44 ($C_{30}H_{22}O_2$).

2^o Acide (diphényl-9,10' anthryl-2')-4 ol-4 butanoïque :

Calc. p. 100 : C, 83,30 ; H, 5,59. — Tr. : C, 83,59 ; H, 5,74 ($C_{30}H_{24}O_3$).

Acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 butyrique (II), $C_{30}H_{24}O_2$. — 1^o *Application de la méthode de Clemmensen-Martin.* — Dans une fiole conique de 250 cm³ à réfrigérant reflux, on fait bouillir un mélange de 0,50 g d'acide diphénylanthroylpropionique, 20 cm³ d'acide acétique, 5 cm³ de toluène et 6 g de zinc amalgamé (⁵⁶). Dans le liquide bouillant, on ajoute 20 cm³ de ClH pur en 4 ou 5 portions réparties sur 12 heures. Enfin, on reprend par l'eau et épouse à l'éther. De la solution éthérée, on sépare une fraction neutre et une fraction acide par traitement à la soude diluée ; la fraction acide donne 0,40 g d'acide brut qu'on recristallise dans un mélange de benzène et éther de pétrole (premier jet : 0,26 g, $F_{inst} = 155^\circ$). P. M. par acidimétrie (prise d'essai : 0,027 g) : 423 g (théorie : 416,49). Rendement : 53 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,5 ; H, 5,80. — Tr. : C, 86,54 ; H, 5,87.

La fraction neutre (voir p. 498) est recristallisée dans le toluène (solvatation 1,35 mol.). F_{inst} après désolvatation : 348°.

Cryoscopie dans le camphre. — Prise d'essai 0,00437 g. Camphre : 0,05609. Abaissement : 3°75.

Calc. pour $C_{60}H_{42}O_4$: 826,93 ; tr. : 831.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,14 ; H, 5,11. — Tr. : C, 86,82 ; H, 4,99.

2^o *Application de la méthode de Huang-Minlon.* — On chauffe 1/2 heure à reflux à 100°-110° un mélange de 1 g d'acide diphénylanthrylpropionique, 6 cm³ de diéthylèneglycol, 0,5 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 90 p. 100 et 0,40 g de potasse solide. On élève ensuite la température à 210°-220° pendant 2 heures, et continue en opérant comme il a été dit précédemment (voir p. 492) ce qui conduit à 0,85 g de produit qu'on recristallise dans l'acétate d'éthyle (rendement global : 80 p. 100). Le produit est identique à celui obtenu par la méthode de Clemmensen (épreuve du mélange).

Diphényl-9,10 térahydro-1,2,3,4 naphtacénone-1 (II), $C_{30}H_{22}O$. — On opère comme il a été dit pour la cyclisation de l'acide diphénylanthrylpropionique (voir p. 494), en employant ici 1 g d'acide diphénylanthrylbutyrique, 15 cm³ de benzène déthiophéné et 0,60 g de pentachlorure de phosphore.

Le résidu brut de cette partie de l'opération est repris par 25 cm³ de chlorobenzène sec et 0,50 g de chlorure d'aluminium dans un ballon rempli au 1/5 avec des billes de verre et fermé par un bouchon avec une garde à chlorure de calcium sec. On laisse dans la glace pendant 20 minutes, en agitant de temps à autre, puis on porte sur une

(⁵⁶) *Synthèses organiques*, vol. 2, p. 89.

secoueuse électrique pendant 15 minutes à la température ordinaire. Le liquide violet est ensuite versé sur la glace chlorhydrique. On ajoute de l'éther. On obtient ainsi une couche organique jaune, fluorescente et dans la couche aqueuse un précipité jaune qu'on recueille soigneusement (poids 0,53 g). De la couche éthérée, on retire encore 0,25 g de cétone, ce qui fait en tout : 0,78 g (rendement brut de 82 p. 100).

La diphenyltétrahydronaphtacénone se présente en petits cristaux jaunes très peu solubles dans l'éther, recristallisables dans le chlorobenzène, sublimables à 280°-300° sous vide poussé. $F_{inst} = 341^\circ$.

Si l'on chauffe au rouge, dans un tube en verre relié au vide, la cétone précédente mélangée avec un gros excès de poudre de zinc, il y a formation d'une résine rouge qui, reprise par l'éther, donne une solution orangée à fluorescence verte. Au spectroscope, on observe deux bandes d'absorption très visibles vers 4890 et 4580 Å. La solution éthérée de diphenyl-9,10 naphtacène présente des bandes vers 4850-4 550 Å.

Anal. (sur échantillon sublimé) : Calc. p. 100 : C, 90,41 ; H, 5,56. — Tr. : C, 90,41 ; H, 5,66.

Anilide de l'acide diphenyl-9,10 anthryl-2 butyrique, $C_{36}H_{29}ON$. — Partant de 0,30 g d'acide diphenylanthrylbutyrique et de 0,20 g de pentachlorure de phosphore, on prépare sans l'isoler, comme il a été dit ci-dessus, le chlorure d'acide.

On reprend par 7 cm³ d'éther anhydre et on ajoute une solution de 0,13 g d'aniline dans 5 cm³ d'éther anhydre.

L'anilide précipite, on centrifuge, puis lave le précipité successivement avec de l'eau acidulée par ClH, avec de l'eau pure, et sèche. On obtient ainsi 0,28 g de produit brut (rendement : 80 p. 100). On recristallise dans le benzène ou mieux dans l'acétate d'éthyle (aiguilles en oursin). $F_{inst} = 201^\circ$. La solution a une fluorescence violette intense.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,95 ; H, 5,94 ; N, 2,85. — Tr. : C, 88,08 ; H, 5,72 ; N, 3,0.

Hydroxy-4 tétrahydro-1,2,3,4 diphenyl-9,10 naphtacène, $C_{30}H_{24}O$. — Dans une fiole à agitateur, on met 50 cm³ d'éther anhydre et 0,100 g d'hydrure de lithium et aluminium. On ajoute ensuite, par portions, 0,20 g de diphenyl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacénone-1. Après quelques minutes d'agitation, on opère selon le procédé habituel (voir p. 492) ce qui conduit à 0,17 g de résidu qu'on recristallise dans le toluène (premier jet = 0,12 g et deuxième jet = 0,35 g, soit un rendement global de 77 p. 100). Produit jaune chamois très clair à fluorescence bleue en solution éthérée. $F_{inst} = 287^\circ$.

Anal : Calc. p. 100 : C, 89,96 ; H, 6,04. — Tr. : C, 89,86 ; H, 5,86.

Tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphtacène (IV). — On chauffe au bain d'huile à 100°-110° un mélange de 0,40 g de tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphtacénone-1 avec 25 cm³ de diéthylèneglycol, 0,40 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 9 p. 100, 0,40 g de potasse et 4 cm³ de benzène, pendant 3/4 d'heure sous réfrigérant reflux. On enlève ensuite le réfrigérant, puis chauffe au bain d'huile à 220°-230° pendant 1,30 h. Au bout de ce temps, on reprend par l'eau chlorhydrique et extrait au benzène.

De la solution benzénique décolorée au norit on retire 0,18 g de produit de premier jet ($F_{inst} = 298^\circ$). Avec les récupérations, le rendement est de 75 p. 100.

Le corps ainsi préparé, jaune très clair, s'illumine en jaune en lumière U.-V. et donne des solutions étherées à fluorescence bleue. Le mélange avec un produit authentique (⁴⁶) fond à 298°.

Diphényl-9,10 naphtacène (V). — On chauffe au bain d'huile, à 240°, 0,10 g de tétrahydrodiphénylnaphtacène précédent avec 0,50 g de charbon palladié à 3 p. 100 (⁵⁷) et 1,25 g de naphtalène, pendant 8 heures, dans un ballon porteur d'un réfrigérant à vapeur d'eau bouillante. On épouse ensuite la masse par le benzène. De la solution obtenue, traitée à la vapeur d'eau pour éliminer le naphtalène, on retire 0,093 g de produit qu'on recristallise dans le benzène puis l'acide acétique. $F_{inst} = 204^\circ$ après séchage à 170° sous vide. En solution benzénique, ce corps montre des maximums d'absorption à 4930, 4610, 4355, 4180 et 2830 Å semblables à ceux d'un produit authentique (⁴⁶).

Hydroxy-1 tétrahydro-1,2,3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène (VI), C₃₆H₂₈O. — Dans un dispositif expérimental convenable permettant d'opérer en atmosphère d'azote pur et sec, on introduit 1 g de tétrahydrodiphénylnaphtacénone précédente et 48 cm³ de benzène anhydre, ce qui donne une solution presque complète. On ajoute ensuite peu à peu, avec agitation mécanique, une quantité de phényllithium titré par iodométrie correspondant à deux fois la théorie. L'opération débute dans la glace puis se poursuit pendant 30 minutes à la température ordinaire. La solution devient complète. On décompose alors le complexe lithien par la glace et ClH, extrait par l'éther et distille. Le résidu est traité par un courant de vapeur d'eau pour éliminer le diphenyle. On aboutit finalement à 1,02 g de produit cristallisé (rendement brut : 85 p. 100). On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole

(⁵⁷) W. BAKER, J. F. W. MACOMIE et M. J. W. NORMAN, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1116.

léger, ce qui donne des cristaux massifs de couleur jaune-vert, qu'on séche à 100° sous vide. $F_{inst} = 201^\circ$.

Cet alcool se déhydrate très complètement par chauffage. Ainsi, après passage à 200° sous vide, il donne par cristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole un produit $F = 215^\circ$, identique à la substance obtenue par chauffage dans l'acide acétique à l'ébullition (voir ci-dessous).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,72 ; H, 5,92. — Tr. : C, 90,20 ; H, 6,26.

Dihydro-3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène (VII), $C_{36}H_{26}$. — On chauffe à reflux dans 12 cm³ d'acide acétique, 0,50 g du carbinol précédent. Le produit se dissout, puis des cristaux apparaissent dans le liquide en ébullition. On arrête au bout de 15 minutes et recueille 0,42 g de produit (rendement : 88 p. 100). On recristallise dans l'acétate d'éthyle, ce qui donne un produit en cristaux jaune clair, $F_{inst} = 216^\circ$, sublimables sous vide poussé, à 230°. Le mélange, avec le carbinol de départ, fond à 175°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,30 ; H, 5,71. — Tr. : C, 94,34 ; H, 5,87.

Triphényl-1,9,10 naphtacène (VIII), $C_{36}H_{24}$. — On opère comme il a été indiqué précédemment (p. 507), en chauffant pendant 4 heures un mélange de 0,20 g de triphényl-1,9,10 dihydro-3,4 naphtacène avec 0,40 g de charbon palladié à 30 p. 100 (³⁷) et 2 g de naphtalène. Le résidu de cette opération, après les traitements déjà décrits, est lavé à l'éther, recristallisé dans le benzène (qui solvate), puis dans l'acide acétique. Après séchage à 170°-180°, sous vide, les cristaux pèsent 0,133 g. Les résidus de cristallisation pèsent 0,053 g.

Ainsi obtenu, le produit se présente en petits cristaux rouge-orangé, à fluorescence verte en solution benzénique, peu soluble dans l'acide acétique, $F_{inst} = 219^\circ$. Mêlangé avec le triphényl dihydronaphtacène de départ, il fond à 195°. Le mélange avec le triphényl-9,10,11 naphtacène de Ch. Dufraisse et M. Badoche (³⁴) fond à 184° (abaissement 35°).

En solution benzénique, on observe un spectre d'absorption présentant des maxima à 5 005, 4 680, 4 390, 4 140 et 2 840 Å. Le rendement en produit cristallisé est de 66 p. 100. Utilisant les longueurs d'onde 5 005 et 4 680 Å, on peut doser le triphényl-1,9,10 naphtacène restant dans les résidus de cristallisation (13 mg), ce qui porte le rendement total de la transformation à 73 p. 100.

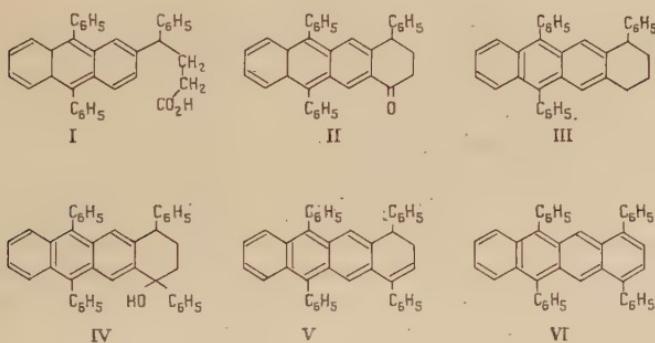
Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,7 ; H, 5,3. — Tr. : C, 94,6 ; H, 5,55.

TROISIÈME PARTIE

LE TÉTRAPHÉNYL-1,4,9,10 NAPHTACÈNE

Dans cette troisième partie nous étudierons l'ensemble des réactions qui, partant de l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique dont la préparation s'est montrée délicate, nous ont permis de préparer le tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène isomère du rubrène. Voici les principaux intermédiaires de cette préparation :

TABLEAU IV

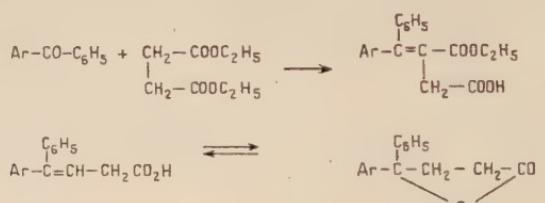


CHAPITRE PREMIER

L'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique.

La préparation de ce composé qui était la base de toute la série de synthèses dont on vient de donner le tableau général, pouvait être envisagée de deux façons. On pouvait partir d'un dérivé du mésodiphénylanthracène possédant en position -2 une chaîne latérale convenablement phénylée et capable de servir de point de départ à la construction d'une chaîne butyrique ; ou bien, au contraire, partir d'un dérivé du mésodiphénylanthracène présentant en position -2 une chaîne latérale non phénylée, à quatre carbones et capable, après phénylation, de se transformer facilement en chaîne butyrique. Les deux voies ont donné des résultats inégalement utilisables.

1^o Matière première à chaîne latérale phénylée. — Nous avons utilisé le benzoyl-2 diphenyl-9,10 anthracène qui fut préparé par de Bruyn (⁵⁸) en condensant le chlorure de benzoyle et le mésodiphénylanthracène en présence de chlorure d'aluminium. Ce corps peut réagir par sa fonction cétone avec le succinate d'éthyle en présence de tertiobutylate de potassium, selon une réaction générale dont la découverte est due à Stobbe (⁵⁹) et qui a fait l'objet d'exposés récents (⁶⁰). Cette réaction conduit à un mélange de deux acides arylitaconiques isomères stéréochimiques sous forme de semi-esters. La décarboxylation de ces diacides est possible, mais elle aboutit à la formation d'un mélange de l'acide éthylénique attendu et de la lactone correspondante en équilibre.



Dans notre cas particulier, nous avons pu isoler un semi-ester cristallisé, les deux acides (diphenyl-9',10' anthryl-2') (phényl)itaconique isomères et étudier la décarboxylation qui nous a permis d'isoler, avec un rendement assez médiocre, la diphenyl-9',10' anthryl 2'-4 phényl-4 butyrolactone-1,4 (et l'acide éthylénique isomère). Comme la chose est exposée dans la partie expérimentale, des phénomènes de solvatation énergiques, associés à la transformation facile des diacides itaconiques en anhydrides, ont rendu difficiles les contrôles analytiques.

D'autre part, l'hydrogénéation de la double liaison des acides arylitaconiques que nous avons préparés aurait permis d'obtenir par cyclisation des anhydrides saturés correspondants, des acides téralone carboxyliques dont la décarboxylation pouvait être envisagée et qui auraient pu fournir une étape intéressante pour notre recherche. Cette hydrogénéation n'a pas pu être obtenue, peut-être à cause de l'accumulation des groupements encombrants autour de la double liaison. En effet, Horeau et Jacques (⁶⁰), qui ont employé avec succès le nickel de Raney au cours de l'hydrogénéation des acides γ -méthyl γ' -*p*.méthoxyphényl)-itaconiques, signalent que Stobbe (⁶¹) avait assez péniblement hydrogéné par l'amalgame de sodium l'acide γ -méthyl γ -phénylitaconique, mais que, par contre, Haworth et Sheldrick (⁶²) avaient rencontré de

(⁵⁸) H. STOBBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1893, **26**, 2312.

(⁵⁹) a) W. S. JOHNSON et G. H. DAUB, *Organic Reactions*, 1951, **6**, 2 ; b) D. BILLET, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D, 297.

(⁶⁰) A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 515.

(⁶¹) H. STOBBE, *Liebigs Ann.*, 1899, **308**, 127.

(⁶²) R. D. HAWORTH et G. SHELDICK, *J. Chem. Soc.*, 1935, 636.

grandes difficultés pour hydrogénier l'acide γ -bis(diméthoxy-3,4 phényl)-itaconique. On ne peut pas plus envisager la cyclisation directe des anhydrides arylitaconiques qui, en principe, doit fournir un cycle pentagonal.

On voit donc que cet ensemble est très complexe. D'autre part, le rendement des réactions que nous avons faites n'a pas été encourageant, eu égard aux difficultés de la méthode.

2^o Matière première diphénylanthracénique possédant une chaîne latérale non phénylée, à quatre carbones. — Le point de départ est l'acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique, dont la fonction cétonique, au point d'attache sur le noyau anthracénique, fournit une possibilité réactive utilisable.

Eijkman (⁶³) a montré que certaines butyrolactones peuvent à la température ordinaire et en présence de chlorure d'aluminium, fixer 1 mol. de benzène avec ouverture du cycle lactonique et phénylation en position 4 (méthode appliquée à la γ -méthylbutyrolactone et à la γ -phénylbutyrolactone). Les essais d'application de la méthode d'Eijkman à la (diphényl-9',10' anthroyl-2')-4 butyrolactone-1,4 (p. 504) ne donnèrent pas de résultat.

Nous sommes donc revenus à l'idée d'utiliser directement l'acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique, que nous avons employé sous forme d'ester éthylique. En effet, Grignard (⁶⁴) a montré que les organomagnésiens mixtes réagissaient régulièrement sur les esters cétoniques autres que β . En outre, le groupement cétonique étant plus réactif que le groupe ester, si l'on apporte le réactif magnésien très progressivement et en quantité calculée, c'est le groupement cétonique qui réagit le premier. Le produit obtenu, selon le cas, est, soit un ester d'acide alcool, soit la lactone correspondante, comme cela se produit en particulier dans le cas du lévulat d'éthyle. Dans le cas de l'acide lévulique libre, il se forme d'abord, par action des organo-magnésiens mixtes, le lévulat bromo-magnésien, puis, par action d'une deuxième molécule réagissant sur la fonction céto et hydrolyse, il se forme la lactone de l'acide alcool tertiaire (⁶⁵). Dans le cas de l'ester éthylique, il faut admettre un mécanisme analogue, avec, à un certain moment, libération de la fonction acide.

La réaction du bromure de phénylmagnésium sur l'ester éthylique de l'acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique donne de bons résultats, mais doit être conduite avec beaucoup de soin. L'emploi du

(⁶³) J. F. EJKMANN, *Zentr. Blatt.*, 1904 [1], 1416.

(⁶⁴) V. GRIGNARD, *C. R. Ac. Sc.*, 1902, **135**, 627.

(⁶⁵) P. K. PORTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1086.

phényllithium a été essayé sans apporter d'amélioration. Le produit de la réaction est la (diphényl-9'io' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrolactone-1,4, identique à la lactone que nous avons obtenue par décarboxylation des acides arylitaconiques dont il a été question plus haut. Cette circonstance a d'ailleurs beaucoup facilité l'étude de la réaction de phénylation du céto-ester.

Pour passer de la butyrolactone précédente à l'acide saturé correspondant (I) (tableau IV) il fallait opérer par hydrogénéation. Différents auteurs ont utilisé comme moyens, soit l'iode et le phosphore, soit l'hydrogénéation catalytique sous pression, soit la réaction de Clemmensen, en particulier Byron Riegel et J. G. Burr dans le cas de la phénanthrilméthylbutyrolactone⁽⁶⁶⁾. Après avoir essayé les trois méthodes, nous avons adopté la réaction de Clemmensen-Martin qui a donné de bien meilleurs résultats que les deux autres.

Cependant, la mise au point de cette réaction, qui opère avec deux phases liquides non miscibles, se montra assez délicate. Les résultats étaient, en effet, fort irréguliers, d'une expérience à l'autre, alors que toutes les conditions expérimentales semblaient identiques. La forme même du récipient utilisé ne paraissait pas indifférente : une fiole conique convenait bien mieux qu'un ballon. Ceci nous a fait penser qu'il y avait intérêt à favoriser le contact du zinc amalgamé, sur lequel naît l'hydrogène actif, avec la couche toluénique, ou plus exactement, avec la surface de séparation des deux couches, car le produit à hydrogénier, très peu soluble dans l'eau, reste presque entièrement dans la couche toluénique. C'est pourquoi nous avons déposé, dans le fond de la fiole conique, une couche épaisse de billes de verre amenant, à la hauteur convenable, le zinc amalgamé qui, convenablement préparé⁽⁶⁶⁾, se présente en magma spongieux, restant au-dessus de la couche de billes de verre. Dans ces conditions, la réaction devient régulièrement reproductible.

Certains essais effectués en milieu fortement acétique ont donné, à côté de l'acide attendu (I), une petite quantité de l'acide correspondant à chaîne latérale éthylénique. Ce corps provient probablement de la tautomérisation⁽⁶⁷⁾ de l'arylbutyrolactone de départ, sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique concentré (voir p. 510 et p. 534). Dans la réaction de Clemmensen qui nous occupe, conduite en milieu acéto-chlorhydrique, il est possible qu'une petite partie de l'arylbutyrolactone échappe à l'hydrogénéation et se transforme par tautomérisation en acide éthylénique, peut-être moins rapidement hydrogénable dans les conditions de l'expérience.

⁽⁶⁶⁾ Byron RIEGEL et J. G. BURR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1070.

⁽⁶⁷⁾ W. S. JOHNSON, J. W. PETERSEN et W. P. SCHNEIDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 74.

CHAPITRE II

Le téraphényl-1,4,9,10 naphtacène.

Pour réaliser la cyclisation de l'acide (diphényl- $9'$, $10'$ anthryl- $2'$)-4 phényl-4 butyrique, première étape de la préparation du téraphényl-1,4,9,10 naphtacène, il n'a pas été possible de transposer simplement la technique utilisée précédemment à propos de l'acide (diphényl- $9'$, $10'$ anthryl- $2'$)-4 butyrique. Il a fallu opérer dans des conditions aussi douces que possible : pour la formation du chlorure d'acide, nous utilisons le chlorure de thionyle en présence de pyridine (⁶⁸) et pour la cyclisation proprement dite, nous employons du nitrobenzène qui ralentit l'activité du chlorure d'aluminium.

Ici encore, il convient de se demander si la cyclisation a été linéaire ou angulaire. Mais en outre, il faut retenir une possibilité supplémentaire : la cyclisation de la chaîne latérale butyrique sur le groupement phényle, ce qui aboutirait à l'association d'un groupement anthracène avec un groupement naphtalène. Cette réaction est cependant peu vraisemblable car l'expérience montre en général que l'acylation intramoléculaire se produit plutôt sur les noyaux polycycliques que sur les noyaux benzéniques. L'indétermination a été levée en transformant le produit de cyclisation en triphényl-1,9,10 naphtacène déjà connu.

Nous avions d'abord pensé utiliser comme intermédiaire l'alcool secondaire obtenu par action de AlLiH_4 sur la cétone cyclique (II), dont le chauffage sur charbon palladié donne une substance présentant un spectre nettement naphtacénique.

La réaction précédente comporte probablement une déshydrogénéation accompagnée ou non de déshydratation. Il a donc paru préférable de répéter cette expérience, sur un hydrocarbure, pour ne mettre en jeu qu'une réaction de déshydrogénéation. Le produit choisi fut l'hydrocarbure (III) (tableau IV) préparé par application de la réaction de Huang-Minlon à la cétone cyclique (II). La déshydrogénéation de ce composé donna du triphényl-1,9,10 naphtacène, reconnu non seulement par ses caractères spectroscopiques mais aussi par l'étude de son point de fusion à l'état pur, et en mélange avec un échantillon authentique.

Il résulte de ces expériences que la cétone cyclique (II) est la tétrahydro-1,2,3,4 triphényl-1,9,10 naphtacénone-4, l'alcool secondaire est le triphényl-1,9,10 hydroxy-4 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène. Une fois de plus, la cyclisation a été linéaire sur le noyau anthracénique.

(⁶⁸) P. CARRÉ et D. LIBERMANN, *C. R. Ac. Sc.*, 1934, **199**, 1422.

La phénylation de la cétone cyclique précédente nécessite l'emploi du phényllithium avec les précautions d'usage car, dans ce cas, comme dans celui de la tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphtacénone-1, le bromure de phénylmagnésium fut inopérant.

Le tétrahydro-1,2,3,4 tétraphényl-1,4,9,10 hydroxy-1 naphtacène (IV) obtenu se déshydrate par ébullition dans l'acide acétique en donnant le dihydro-1,2 tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène (V). Ici encore, le spectre de ce produit est nettement anthracénique et il ne nous paraît pas possible d'envisager les phénomènes de dismutation que nous avons longuement discutés au sujet du dihydro-3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène. Cependant, la molécule d'hydrogène, qui reste à enlever pour aromatiser complètement le produit, ne paraît pas très solidement fixée. Un simple chauffage sur bloc Maquenne au-delà du point de fusion suffit pour faire apparaître du tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène. Ch. Dufrisse et Horclois (⁴⁶) ont d'ailleurs signalé la possibilité de déshydrogénération du tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphtacène (IV) (tableau II) par simple chauffage.

Pour passer régulièrement au tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène nous avons cependant préféré la déshydrogénération du dihydrure précédent en présence de charbon palladié (⁶⁹).

Le corps obtenu se présente en aiguilles jaune-orangé, donnant des solutions colorées facilement photooxydables. Le point de fusion assez élevé (322°) rapproche ce corps de son isomère, le rubrène ($F = 331^\circ$), ainsi d'ailleurs que des caractères de solubilité faible et un spectre très caractéristique mais décalé d'environ 200 \AA vers les courtes longueurs d'onde. En outre, le point de fusion du mélange des deux produits est de 290° - 293° .

CHAPITRE III

Spectrographie ultraviolette des phényldihydronaphtacènes.

Nous avons fait la comparaison spectrographique des phényldihydronaphtacènes préparés au cours de ce travail, avec le mésodiphénylanthracène et les phényltétrahydronaphtacènes. On trouvera, ci dessous, les longueurs d'onde des maximums d'absorption observés en solution alcoolique (spectrographe de Cary) (angstroms).

(⁶⁹) R. G. DOURIS, *C. R. Ac. Sc.*, 1955, **240**, 1113.

A. — Mésodiphénylanthracène :

3 930	3 720	3 530	3 360	2 560
-------	-------	-------	-------	-------

B. — Diphenyl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène :

4 030	3 820	3 620	3 450	2 640	2 310
-------	-------	-------	-------	-------	-------

C. — Triphényl-1,9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène :

4 040	3 825	3 630	3 450	2 680	2 310
-------	-------	-------	-------	-------	-------

D. — Triphényl-1,9,10 dihydro-3,4 naphtacène :

4 050	3 810	3 625	3 450	2 950	2 840	2 580	2 260
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

E. — Tétraphényl-1,4,9,10 dihydro-1,2 naphtacène :

4 040	3 810	3 630	3 470	2 980	2 880	2 590	2 395	2 250
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Ce tableau montre de grandes analogies entre les spectres des corps B, C, D, E et celui du mésodiphénylanthracène A. Toutes ces substances se montrent donc nettement anthracéniques et non naphtacéniques.

Les deux dérivés tétrahydrogénés B et C ont un spectre qui est décalé, en entier, d'environ 100 Å par rapport à celui du mésodiphénylanthracène. Ceci correspond à l'effet bathochrome habituel qu'on observe à la suite de l'adjonction d'un substituant alcoyle ou d'un cycle saturé à un noyau aromatique, modifications qui ne changent pas l'aspect général de la courbe d'absorption.

Pour les composés dihydrogénés D et E qui possèdent une double liaison directement couplée avec le noyau anthracène, on voit apparaître des bandes supplémentaires dans la zone ultraviolette. En même temps, on note un déplacement bathochrome d'environ 300 Å des bandes de la région ultraviolette qui préexistaient dans les composés tétrahydrogénés, tandis que les maximums placés entre 4 000 et 3 000 Å restent pratiquement inchangés. L'aspect général de la courbe est donc modifié (fig. 5 et 6).

On peut observer, de même, des modifications profondes quand on compare les spectres du styrolène et de l'éthylbenzène⁽⁷⁰⁾. L'éthylbenzène ne présente qu'un maximum d'absorption mesurable à 2 645 Å tandis que le styrolène montre une courbe à trois maximums situés à 2 450, 2 840 et 2 915 Å.

La comparaison spectrographique montre donc que les phényldihydronaphtacènes ne peuvent avoir qu'une seule double liaison dans le noyau benz, sinon ils auraient un spectre naphtacénique, et que d'autre part, cette double liaison n'a pas migré au cours des opérations : elle est nécessairement en position 1,2 ou 3,4, c'est-à-dire, directement couplée avec le noyau anthracène.

⁽⁷⁰⁾ P. RAMART-LUCAS et P. AMAGAT, Bull. Soc. Chim., 1932, 51, 965.

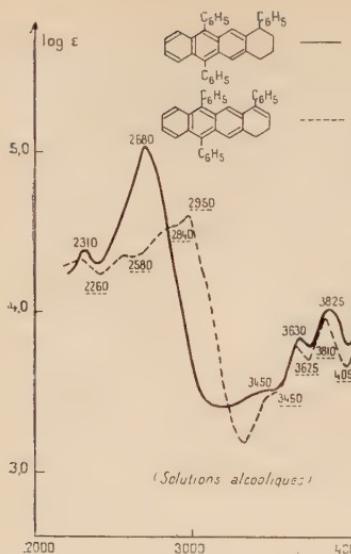


Fig. 5.

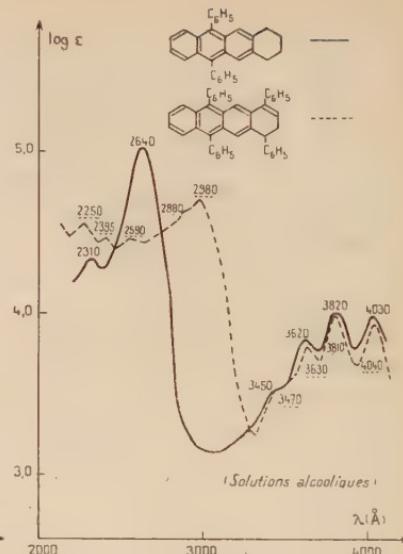


Fig. 6.

CHAPITRE IV

Étude spectrographique de la substitution phénylique dans le naphtacène et l'anthracène.

Les dosages du carbone et de l'hydrogène ne permettent pas de distinguer les dérivés phényles du naphtacène entre eux. Tous ces corps ont, en effet, la même composition centésimale $(C_6H_4)_n$ avec $n = 3$ pour le naphtacène, $n = 4$ pour le monophénylnaphtacène, $n = 5$ pour le diphenylnaphtacène, $n = 6$ pour le triphénylnaphtacène et $n = 7$ pour le téraphénylnaphtacène. Les constitutions données pour les phénylnaphtacènes préparés au cours de ce travail sont étayées par un ensemble de faits cohérents qui ne laisse guère de place à l'ambiguïté. Cependant, une étude spectrographique de contrôle avait semblé opportune, et ce sont les particularités observées qui ont conduit à étendre cette étude à d'autres composés et, en particulier, aux phénylchloronaphtacènes.

I. — Étude expérimentale des phénylnaphtacènes. — Dans le tableau VII, nous avons donné les longueurs d'onde des maximums d'absorption (au-dessus de 4000 Å) et les fréquences, mesurés en solution benzénique, pour le naphtacène et les phénylnaphtacènes connus (*).

(*) La numérotation des sommets du naphtacène a été donnée dans la formule IV du Tableau II, p. 495.

Dans ce qui va suivre, afin de ne pas surcharger inutilement l'exposé, nous examinerons plus particulièrement ce qui se passe pour le maximum le plus avancé dans le visible, souvent considéré comme le plus intéressant (71). Les remarques qui seront faites sont valables, en principe, pour les autres maximums du même groupe, mais avec

TABLEAU VII

Phénylnaphtacènes. — Maximums d'absorption (angströms) avec, entre parenthèses, les écarts avec les maximums du naphtacène. Mesures en solution benzénique (spectrographe Cary).

Naphtacène	3960	4180	4445	4755	cm^{-1}
	3.35	3.64	3.91	3.98	
	2525	2392	2249	2103	
Phényl-9 naphtacène (72)	(70) 4030	(80) 4260	(85) 4530	(85) 4840	cm^{-1}
	3.34	3.73	4.02	4.02	
	2481	2347	2207	2066	
Diphényl-9,10 naphtacène (antio) (46)	(110) 4070	(155) 4335	(165) 4610	(175) 4930	cm^{-1}
	3.32	3.73	3.96	3.98	
	2457	2306	2169	2028	
Diphényl-9,12 napht. (péri) (74)	(160) 4120	(190) 4370	(200) 4645	(210) 4965	cm^{-1}
	3.30	3.70	3.98	4.0	
	2427	2288	2152	2014	
Triphényl-9,10,11 naphtacène (54)	(210) 4170	(240) 4420	(270) 4715	(285) 5040	cm^{-1}
	3.48	3.80	4.08	4.14	
	2398	2262	2120	1984	
Tetraphényl-9,10,11,12 naphtacène (75)	(430) 4390	(460) 4640	(505) 4950	(535) 5290	cm^{-1}
	3.40	3.76	4.06	4.05	
	2277	2155	2020	1890	
Triphényl-1,9,10 naphtacène (benzo) (53)	(180) 4140	(210) 4390	(235) 4680	(250) 5005	cm^{-1}
	3.40	3.82	4.02	4.14	
	2415	2277	2136	1998	
Tetraphényl-1,4,9,10 naphtacène (benzo) (69)	(240) 4200	(275) 4455	(305) 4750	(325) 5080	cm^{-1}
	3.42	3.78	4.08	4.09	
	2380	2244	2105	1968	

(71) B. PULLMAN, G. BERTHIER et J. BAUDET, *Journ. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 69.

(72) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et R. BUCOURT, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 1401.

(74) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. JOLLY, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 1243.

(75) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. M. DEAN, *C. R. Ac. Sc.*, 1926, **182**, 1440.

une signification de plus en plus floue, au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'ultraviolet.

L'examen du tableau VII appelle les remarques suivantes :

1^o Quand le nombre des substitutions phényles augmente, on observe un déplacement bathochrome de toutes les bandes d'absorption. Le décalage, qui est de 85 Å pour le phényl-9 naphtacène, devient à peu près double (175 Å) pour les diphenyl-9,10 et diphenyl-9,11 naphtacènes (⁷³) dont les spectres sont remarquablement voisins.

2^o Le diphenyl-9,12 naphtacène (péri) se distingue de ses deux isomères par un décalage supplémentaire de 35 Å environ, ainsi que l'ont déjà fait remarquer Ch. Dufraisse, A. Etienne et J. Jolly (⁷⁴).

3^o Comparons maintenant au diphenyl-9,10 naphtacène (antio), les deux hydrocarbures portant des phényles supplémentaires non plus en méso comme ci-dessus, mais en benzo, c'est-à-dire le triphényl-1,9,10 et le tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène (fig. 8) on voit que le déplacement bathochrome est de 75 Å dans le premier cas, et de 150 Å, soit le double, dans le second cas.

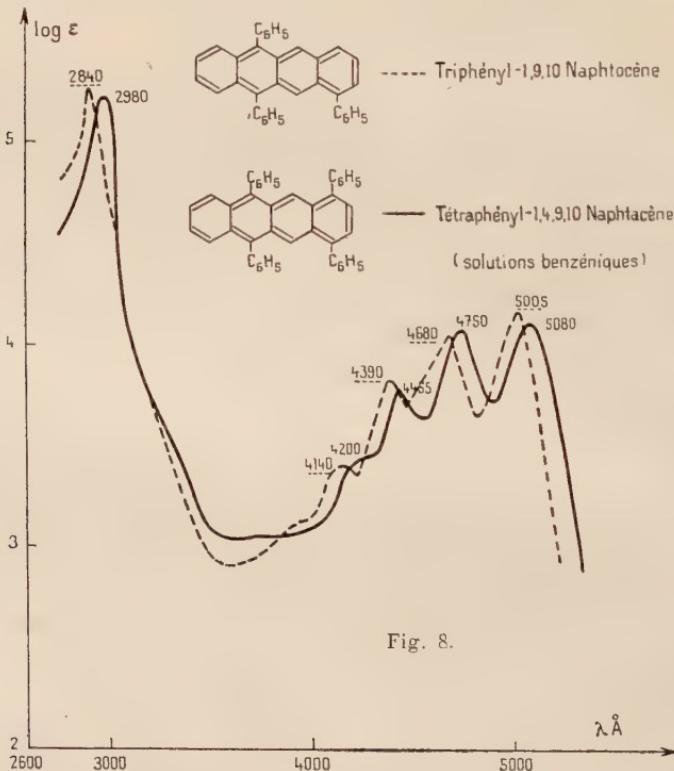


Fig. 8.

(⁷³) Ch. DUFRAISSE et M. LOURY, C. R. Ac. Sc., 1935, 200, 1673.

— On voit donc que le décalage bathochrome apporté par un phényle varie selon que ce phényle, dans le noyau du naphtacène, est placé en méso ou en benzo. Pour les positions méso, on peut en outre définir un « incrément péri » qui exprimerait en angströms les différences dues aux associations en position péri.

— Comme nous le verrons dans la suite, la valeur de cet incrément varie avec la nature des deux substituants placés en péri ; à la limite, on peut même envisager l'existence d'un tel incrément pour le couple hydrogène-phényle, puisqu'un phényle unique en méso apporte déjà un déplacement de 85 Å alors qu'en benzo le déplacement n'est plus que de 75 Å. L'incrément pour le couple hydrogène-phényle serait donc ainsi de 10 Å.

— Si on adopte cette manière de voir, l'incrément péri phényle-phényle dans le diphenyl-9,12 naphtacène vaut $210 - 2 \times 75 = 60$ Å.

TABLEAU IX

*Dérivés phénylés du naphtacène.**Écarts avec le naphtacène calculés et expérimentaux (angströms).*

Incréments	Phényl-9 méso	Diphényl-9,10 antio (méso)	Diphényl-9,11 dia (méso)	Diphényl-9,12 péri (méso)
Phényle	75	2×75	2×75	2×75
Hydrogène-phényle (péri)	10	2×10	2×10	0
Phényle-phényle (péri)	0	0	0	60
Symétrie trans-annulaire de résonance péri	0	0	0	0
Total calculé	85	170	170	210
Expérimental	85	175	175	210
Défauts	0	+ 5	+ 5	0

Incréments	Triphényl-9,10,11 méso	Tétraphényl-9,10,11,12 méso	Triphényl-1,9,10 benzo	Tétraphényl-1,4,9,10 benzo
Phényle hydrogène-phényle (péri)	3×75 10	4×75 0	3×75 2×10	4×75 2×10
Phényle-phényle (péri)	60	2×60	0	0
Symétrie trans-annulaire de résonance (péri)	0	115	0	0
Total calculé	295	535	245	320
Expérimental	285	535	250	325
Défauts	- 10	0	+ 5	+ 5

— Dans le tableau IX, nous avons comparé les valeurs obtenues en calculant le déplacement bathochrome à l'aide des données précédentes et les valeurs expérimentales réellement mesurées. On remarquera une concordance satisfaisante dans tous les cas, sauf dans celui du rubrène (tétraphényl-9,10,11,12 naphtacène), où ressort, au contraire, un écart beaucoup trop considérable (115 Å) pour être mis au compte de l'approximation expérimentale.

C'est pourquoi nous avons fait intervenir un correctif supplémentaire que nous avons appelé « incrément de symétrie transannulaire de résonance péri ».

II. Cas des phénylanthracènes. — Nous avons groupé dans le tableau X les longueurs d'onde des maximums observés en solution alcoolique pour l'anthracène et quelques uns de ses dérivés phényles dont nous disposons. Le tableau XI compare ces chiffres expérimentaux avec ceux qu'on peut calculer en tenant compte du nombre des phényles substituants et de leurs positions. Le tableau XI est, par force, incomplet. Mais il montre cependant le caractère privilégié de la position méso surtout dans le cas du diphenyl-9,10 anthracène comparé au diphenyl-1,4 anthracène. Ceci rappelle les observations de Clar et Marschalk (76) qui

TABLEAU X

Maximums d'absorption (angstroms) avec, entre parenthèses, les écarts avec les maximums de l'anthracène. Mesures en solution alcoolique (spectrographe Cary).

Anthracène	3 755	3 565	3 395	3 235	3 090
Pbényl-9 anthracène (77).	3 825	3 635	3 460	3 295	3 150
	(70)	(70)	(65)	(60)	(60)
Diphényl-9,10 anthracène (2)	3 930	3 720	3 530	3 360	
	(175)	(155)	(135)	(130)	
Diphényl-1,4 anthracène (78). . . .	3 900	3 710	3 535	3 370	
	(145)	(145)	(140)	(135)	
Tétraphényl-1,4,9,10 anthracène (78) .		3 985			
		(420)			

ont insisté sur la différence considérable entre la position méso et la position benzo chez les chloroanthracènes. Le tableau XI montre aussi un effet péri phényle-phényle considérable pour le tétraphényl-1,4,9,10 anthracène et il faut noter que le spectre de ce dernier composé ne présente qu'un seul maximum dans la région étudiée, avec disparition complète de la structure fine.

(76) E. CLAR et Ch. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 443.

(77) Ch. K. BRADSHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 486.

(78) Ch. WEIZMANN, Ernst BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, 391.

TABLEAU XI

*Dérivés phénylés de l'anthracène.
Écarts avec l'anthracène calculés et expérimentaux (angstroms).*

Incréments	Phényl-9	Diphényl-9,10	Diphényl-1,4	Téraphényl-1,4,9,10
Phényle	75	2 × 75	2 × 75	4 × 75
Phényle-phényle	○	○	○	2 × 60
Hydrogène-phényle	10 ?	2 × 10	○	○
Total calculé	85	170	150	420
Expérimental	70	175	145	420
Differences	— 15	+ 5	— 5	○

III. Cas des chloronaphtacènes. — L'étude spectrographique des chloronaphtacènes a été faite par Clar et Marschalk (76). Opérant en solution alcoolique, ces auteurs attribuent la valeur de 125 Å au déplacement bathochrome apporté par l'introduction d'un atome de chlore en méso, dans le noyau du naphtacène. Ce déplacement est additif avec le nombre d'atomes de chlore introduits, et il faut faire intervenir un incrément péri de 125 Å, quand deux atomes de chlore méso sont en position péri (tableau XII).

TABLEAU XII

Chloronaphtacènes en solution alcoolique. Maximums d'absorption de la bande la plus proche du visible (). Écarts avec le naphtacène (angstroms).*

	Max	Ecarts
Naphtacène	4 710	○
Chloro-9 naphtacène	4 840	130
Dichloro-9,10 naphtacène (antio)	4 960	250
Dichloro-9,11 naphtacène (dia)	4 960	250
Trichloro-9,10, 11 naphtacène	5 190	480
Tétrachloro-9,10,11,12 naphtacène	5 460	750
Dichloro-1,4 naphtacène (chlores placés en benzo)	4 820	110

Ces valeurs donnent une très bonne concordance entre le calcul et l'expérience dans le cas du tétrachloro-9,10,11,12 naphtacène qui pos-

(*) Valeurs données par Clark et Marschalk (76).

sède deux couples de chlore en péri-méso. Mais, on obtient des résultats un peu différents si on prend comme base de départ la valeur expérimentale de 55 Å trouvée pour le dichloro-1,4 naphtacène (chlores en benzo) et en menant le calcul de la manière que nous avons suivie pour les phénynaphtacènes. La nécessité apparaît alors de tenir compte, dans le cas du tétrachloro-1,2,3,4 naphtacène, d'un incrément de symétrie trans-annulaire de résonance péri qui est de 50 Å (tableau XIII).

TABLEAU XIII

*Chloronaphtacènes.**Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales.*

Incréments	Chloro-9	Dichloro-9,10 antio	Dichloro-9,11 dia	Trichloro-9,10,11	Tétrachloro-9,10,11,12	Dichloro-1,4 (benzo)
Chlore	55	2×55	2×55	3 \times 55	4 \times 55	2 \times 55
Hydrogène-chlore (péri)	75	2×75	2×75	75	0	0
Chlore-chlore (péri)	0	0	0	240	2×240	0
Symétrie trans-annulaire de résonance péri	0	0	0	0	50	0
Total calculé	130	260	260	480	750	110
Expérimental	130	250	250	480	750	110
Défauts	0	10	— 10	0	0	0

On remarquera aussi que ce mode de calcul fait apparaître un incrément péri hydrogène-chlore (75 Å), beaucoup plus fort que l'incrément hydrogène-phényle calculé précédemment (10 Å), comme on pouvait s'y attendre d'après la considération des affinités respectives.

L'incrément péri chlore-chlore ainsi calculé (tableau XIII) est beaucoup plus élevé (240 Å) que par la méthode de Clar et Marschalk (125 Å). Il est aussi beaucoup plus fort que l'incrément péri phényle-phényle qui est seulement de 60 Å (voir tableau IX). Les mesures de Clar et Marschalk (⁷⁶) ont été faites en solution alcoolique. Afin d'avoir, dans la suite de cette étude, des chiffres expérimentaux parfaitement comparables avec ceux qui ont été obtenus pour les phénynaphtacènes, nous avons

refait, en solution benzénique, les enregistrements des chloronaphthacènes dont nous disposions (tableau XIV).

TABLEAU XIV

Chloronaphthacènes en solution benzénique. Maximums d'absorption (angströms) et, entre parenthèses, écarts avec les maximums correspondants du naphtacène (spectrographe de Cary).

Naphtacène.	4 755	4 445	4 180
Chloro-9 naphtacène.	4 885	4 565	4 290
	(130)	(120)	(110)
Dichloro-9,10 naphtacène	5 005	4 675	4 380
	(250)	(230)	(200)
Trichloro-9,10,11 naphtacène . . .	5 230	4 890	4 600
	(475)	(445)	(420)

Pour le dichloro-1,4 naphtacène dont nous n'avions pas d'échantillon, nous garderons en première approximation la valeur de 55 Å trouvée en solution alcoolique par Clar et Marschalk (⁷⁶) pour l'influence du chlore placé en benzo.

L'erreur ainsi commise doit être minime, comme on peut s'en convaincre en comparant les tableaux XII et XIV : les maximums d'absorption sont déplacés uniformément de 45 Å environ quand on passe de la solution alcoolique à la solution benzénique, ce qui ne change pas la valeur des écarts avec le naphtacène.

IV. Étude spectrographique des phénylchloronaphthacènes. — Nous donnons, dans le tableau XV, les valeurs expérimentales des longueurs d'onde et des fréquences des maximums d'absorption (en solution benzénique) trouvées pour des composés contenant, à la fois, des substitutions phénylées et chlorées dans le noyau naphtacénique.

Le tableau XVI relatif à ces composés, compare, comme précédemment, les valeurs expérimentales et les valeurs calculées des écarts avec le naphtacène, compte tenu de ce que nous savions des phénylnaphtacènes (tableau IX) et des chloronaphthacènes (tableau XIII). Dans le tableau XVI, nous avons dû faire intervenir deux correctifs nouveaux : d'abord un incrément phényle-chlore (péri) de 150 Å déterminé au départ dans le cas du chloro-11 diphényl-9,10 naphtacène ; ensuite un incrément transannulaire de symétrie de résonance péri dans le cas du dichloro-10,11 diphényl-9,12 naphtacène qui possède deux associations péri *homogènes*, un couple chlore-chlore et un couple phényle-phényle.

TABLEAU XV

Phénylchloronaphtacènes. Maximums d'absorption en solution benzénique (angstroms), avec, entre parenthèses, les écarts avec les maximums du naphtacène (spectrographe de Cary).

	4180	4445	4755	Å
Naphtacène	3.64	3.91	3.98	log. E
	2392	2249	2103	cm ⁻¹
	(320)	(340)	(365)	Å
Chloro-11 diphenyl 9,10 naphtacène (antio) (79)	4500	4785	5120	log. E
	3.71	4.01	4.05	cm ⁻¹
	2222	2089	1953	
	(320)	(345)	(360)	Å
Chloro-10 diphenyl 9,11 naphtacène (dia) (79)	4500	4790	5115	log. E
	3.67	3.96	4.0	cm ⁻¹
	2222	2087	1955	
	(290)	(310)	(325)	Å
Chloro-10 diphenyl 9,12 naphtacène (pôri) (74)	4470	4755	5080	log. E
	3.69	3.97	4.02	cm ⁻¹
	2237	2103	1968	
	(480)	(520)	(570)	Å
Dichloro-11,12 diphenyl-9,10 naphtacène (antio) (79)	4660	4965	5325	log. E
	3.69	3.98	4.02	cm ⁻¹
	2145	2014	1877	
	(480)	(515)	(575)	Å
Dichloro-10,12 diphenyl-9,11 naphtacène (dia) (80)	4660	4950	5330	log. E
	3.70	3.97	4.01	cm ⁻¹
	2145	2016	1876	
	(570)	(615)	(665)	Å
Dichloro-10,11 diphenyl-9,12 naphtacène (oéri) (81) (82)	4750	5060	5420	log. E
	3.67	3.90	3.90	cm ⁻¹
	2105	1975	1845	

V. Discussion et essai d'interprétation des résultats précédents. — Les faits expérimentaux que nous venons de rapporter montrent que l'introduction de substituants phénylés ou chlorés dans l'anthracène ou le naphtacène produit des effets bathochromes qui sont additifs (pour des substituants placés en positions analogues) à

(79) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. JOLLY, C. R. Ac. Sc., 1933, **236**, 2017.

(80) Ch. DUFRAISSE et R. BURET, C. R. Ac. Sc., 1932, **195**, 962.

(81) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. JOLLY, C. R. Ac. Sc., 1950, **231**, 5.

(82) J. JOLLY, C. R. Ac. Sc., 1950, **231**, 1072.

TABLEAU XVI

Dérivés du naphthalène phényles et chlores. Écarts calculés et expérimentaux en angströms.

Incréments	Chloro-11 diphényl-9,10 (amino)	Chloro-10 diphényl-9,11 (dia)	Chloro-10 diphényl 9,12 (péri)	Dichloro-11,12 diphényl 9,10 (anti)	Dichloro-10,12 diphényl 9,11 (dia)	Dichloro-10,11 diphényl 9,12 (péri)
Phényle	2 × 75	2 × 75	2 × 75	2 × 75	2 × 75	2 × 75
Chlore	55	55	55	55	55	55
Phényle-phényle (péri)	○	○	○	○	○	○
Hydrogène-phényle (péri)	10	10	10	10	10	10
Hydrogène-chlore (péri)	○	○	75	○	○	○
Chlore-chlore (péri)	○	○	○	○	○	○
Chlore-phényle (péri)	150	150	150	150	150	150
Symétrie transannulaire de résonance (péri)	○	○	○	○	○	○
Total calculé	365	365	365	340	560	665
Expérimental	365	365	360	325	570	665
Défauts	○	○	5	15	+ 10	○

condition d'utiliser certains correctifs tenant à la situation relative des substituants l'un par rapport à l'autre.

L'existence d'un effet bathochrome est généralement rattachée à l'augmentation de la résonance dans la molécule, à la suite de l'introduction d'un substituant insaturé (effet de conjugaison). Ce phénomène est particulièrement prononcé dans la série des parapolyphényles où le λ_{max} d'un groupe de bandes d'absorption déterminé passe de 2 068 Å pour le benzène, à 2 515 Å pour le diphenyle et à 2 800 Å pour le terphényle. La substitution phénylée apporte donc 300 à 400 Å d'effet bathochrome, ce qui doit correspondre à une augmentation considérable de la résonance : ceci est en rapport avec la possibilité d'existence de formules coplanaires (voir fig. 17 A et 17 B), la liaison entre deux cycles consécutifs pouvant prendre l'aspect d'une double liaison (83).

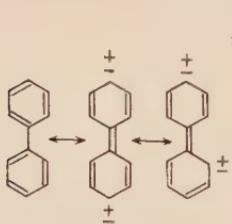


Fig. 17 A

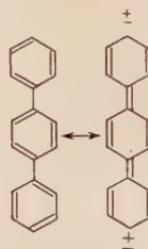


Fig. 17 B

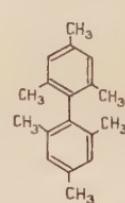


Fig. 17 C

Cet effet peut d'ailleurs être contrarié, quand, par suite de l'empêchement stérique, les deux noyaux phényles ne peuvent plus se placer dans le même plan (cas du dimésityle, fig. 17 C).

Cette intervention de l'empêchement stérique se retrouve fréquemment pour les dérivés phénylés du naphtalène, de l'anthracène et du naphtacène : il en résultera que l'ordre de grandeur du décalage bathochrome sera beaucoup plus faible que dans le cas des polyphényles.

Ainsi, pour le phényl-1 naphtalène, l'empêchement stérique se produit entre l'hydrogène-2' du substituant phényle et l'hydrogène-8 du noyau naphtalène. La molécule ne peut pas être plane et, par suite, le spectre ne peut pas être très fortement différent de celui du naphtalène. On ne peut cependant nier une certaine conjugaison entre le noyau naphtalène et le noyau phényle, puisqu'on observe un déplacement bathochrome de 115 Å environ et la disparition de la structure fine. Le diphenyl-1,4 naphtalène donne un spectre d'allure analogue, sans structure fine, avec un décalage bathochrome total de 235 Å par rap-

(83) A. E. GILLAM et D. H. HEY, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1170.

port au maximum principal du naphtalène, donc, à peu près deux fois plus que pour le phényl-1 naphtalène (84).

On peut en dire autant des dérivés phénylés de l'anthracène ou du naphtacène en méso. Dans le cas du phényl-9 anthracène, Jones a calculé que l'angle des deux noyaux devait atteindre 57° (85).

En dehors de l'effet bathochrome apporté par l'introduction d'un substituant dans le noyau de l'anthracène ou du naphtacène, les résultats expérimentaux mettent en lumière l'importance des effets péri : quand deux phényles sont en péri, il y a exaltation de l'effet bathochrome, et même, comme dans le cas du tétraphényl-1,4,9,10 anthracène, disparition de la structure fine du spectre.

De tels phénomènes doivent être en relation avec une augmentation de la résonance. Clar et Marschalk (76) pour expliquer l'effet péri chlore-chlore qu'ils avaient constaté, attribuent l'exaltation de l'effet bathochrome, à l'interpénétration directe au travers de l'espace, des orbites électroniques des deux atomes de chlore. On conçoit, s'il en est ainsi, qu'il y ait un effet de résonance supplémentaire avec le système naphtacénique.

Cette explication ne peut pas se transposer simplement quand on envisage le cas des phényles au lieu de celui des chlores. Il faut nécessairement faire appel à une notion supplémentaire : l'effet péri relevé pour les phényles doit, à nos yeux, être une conséquence directe des empêchements stériques qui obligent les noyaux phényles à ne pas être dans le plan du noyau acénique. Les deux noyaux phényles en péri, à cause de l'encombrement spatial, sont amenés à tourner et à se placer plus ou moins à angle droit avec le plan du noyau naphtacénique. Les deux phényles se trouvent alors plaqués l'un contre l'autre (voir fig. 18) et il doit se produire, directement à travers l'espace, une résonance qui s'exerce, au moins en partie, dans le plan du système acénique et parallèlement à son axe, par suite de l'interaction électronique entre les deux noyaux phényles. Cette résonance peut donc se conjuguer avec celle du noyau et ceci expliquerait pourquoi les substitutions phényles en péri provoquent un effet bathochrome manifeste, bien que leurs positions angulaires obligées ne leur permettent pas de résonner de la manière habituelle avec le système acénique. Il convient de bien remarquer la différence entre les chlores et les phényles : dans le premier cas, la résonance provenant de l'interpénétration des orbites électroniques des chlores reste dans le plan du noyau acénique qui contient également les atomes de chlore. Dans le cas des phényles, l'ensemble

(84) R. A. FRIEDEL, Milton ORCHIN et Leslie RIEGEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 199.

(85) R. N. JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 2127.

n'est plus plan : la résonance s'exerce *perpendiculairement* au plan des phényles et parallèlement au plan du noyau acénique.

La question de l'interaction possible entre deux cycles benzéniques placés en regard a été envisagée par différents auteurs. La notion de *distance* entre les cycles apparaît importante : quand elle atteint 3,40 Å, comme c'est le cas dans de nombreuses substances cristallines où les cycles aromatiques occupent des plans parallèles, il ne doit intervenir que des forces de Van der Waals. On peut ainsi citer la phtalocyanine⁽⁸⁶⁾ et aussi le graphite où la cohésion entre les lames élémentaires

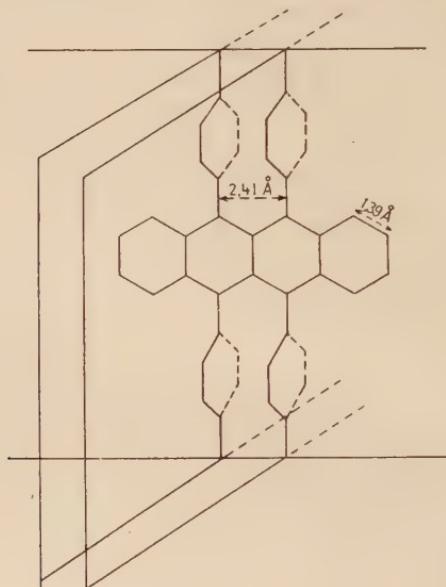


Fig. 18.

hexagonales est faible mais non négligeable, la distance entre ces lames étant de 3,41 Å⁽⁸⁷⁾.

Si la distance entre les plans des cycles benzéniques est plus faible, la possibilité d'interpénétration des nuages électroniques peut être envisagée. C'est ce que Nakamoto⁽⁸⁸⁾ a admis, en conclusion d'une étude du dichroïsme dans des cristaux de complexes moléculaires du genre quinhydrone. L'examen, aux rayons X, de ces complexes, avait montré

⁽⁸⁶⁾ J. M. ROBERTSON et I. WOODWARD, *J. Chem. Soc.*, 1937, 219.

⁽⁸⁷⁾ H. OTT, *Ann. Physik*, 1928, **85**, 81.

⁽⁸⁸⁾ K. NAKAMOTO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1739.

antérieurement que les deux composants étaient empilés alternativement, les cycles benzéniques placés parallèlement et à des distances plus courtes ($3,16\text{--}3,26\text{ \AA}$) que celles qu'on peut mesurer dans les cristaux de composés aromatiques ordinaires ($3,4\text{--}3,5\text{ \AA}$). Nakamoto constata alors que, dans les complexes moléculaires, l'absorption de la vibration lumineuse perpendiculaire au plan des noyaux aromatiques, se faisait à une longueur d'onde plus grande que pour la vibration parallèle à ce plan. L'inverse se produit avec les composés aromatiques ordinaires.

Dans le cas des complexes moléculaires, ces phénomènes seraient en relation avec une plus grande mobilité et une plus grande densité des électrons π dans une direction perpendiculaire au plan des cycles, à cause du recouvrement des nuages électroniques.

Cram et ses collaborateurs ont étudié, d'une façon très étendue, une série de composés cycliques, les paracyclophanes, dans lesquels deux cycles benzéniques se trouvent reliés entre eux (en para) par des chaînes polyméthyléniques plus ou moins longues. La comparaison spectrographique de ces composés, entre eux et avec des produits de structure analogue mais à chaîne ouverte, montre l'existence d'anomalies dans les paracyclophanes à chaînes méthyléniques courtes. L'étude théorique montre, dans les plus petits paracyclophanes, que, par suite des contraintes stériques et des forces de répulsion, il doit y avoir déformation des cycles benzéniques, dont les extrémités portant les ponts méthyléniques sont à moins de 3 \AA (⁸⁹). Des comparaisons expérimentales avec des composés de structures judicieusement choisies pour éliminer soit le facteur déformation, soit le facteur interaction électronique entre les deux cycles benzéniques, amènent les auteurs à attribuer les effets spectrographiques observés, au moins en partie, à la possibilité de résonance transannulaire (⁹⁰) (⁹¹).

Dans le cas des dérivés phénylés du naphtacène, l'écartement des plans des phényles en péri doit être de l'ordre de $2,41\text{ \AA}$, puisque la longueur de la liaison aromatique dans les hexagones est de $1,39\text{ \AA}$ (voir fig. 18). Cette distance, beaucoup plus faible que celle qui sépare les lames de graphite, par exemple, autorise à faire état d'interactions électroniques, entre les phényles, normalement à leurs plans et à travers l'espace. Remarquons, en outre, que dans le cas des phényles substituants du naphtacène, par le jeu des empêchements stériques et du peu d'espace disponible, les deux phényles sont obligatoirement en *regard* et plaqués l'un sur l'autre, alors que dans les paracyclophanes la chose ne semblait pas aussi certaine.

(⁸⁹) C. J. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3265.

(⁹⁰) D. J. CRAM, Norman L. ALLINGER et H. STEINBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 6132.

(⁹¹) D. J. CRAM et R. A. REEVES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 3094.

Les effets bathochromes observés, quand un phényle et un chlore sont associés en péri, sont en relation avec l'existence d'une résonance péri et conduisent à penser qu'il puisse y avoir couplage entre les orbitales du chlore et du phényle, comme nous avons dû l'admettre pour les phényles entre eux.

Nous avons admis, à la limite, l'existence d'un incrément péri hydrogène-substituant (chlore ou phényle). Son introduction dans les tableaux présente l'avantage d'apporter un élément d'homogénéité, le substituant auquel l'hydrogène est associé en péri, gardant ensuite une valeur additive constante, qu'il soit placé en méso ou benzo dans le noyau naphtacénique. Il est sans doute excessif d'attribuer la totalité de l'effet bathochrome observé à l'interaction hydrogène-substituant (péri). La méthode des diagrammes moléculaires⁽⁹²⁾ montre que la position méso de l'anthracène est celle qui possède l'indice de valence libre le plus élevé, ce qui favorise par suite l'augmentation de la conjugaison du substituant avec la périphérie moléculaire : on peut donc penser qu'un substituant placé en benzo aura une influence plus faible que s'il était en méso. On explique ainsi, en particulier, pourquoi, de tous les dérivés halogénés de l'anthracène, seuls, les disubstitués en méso sont colorés. Il faut remarquer aussi, qu'un substituant en benzo comme un substituant en méso, se trouve encadré par deux atomes d'hydrogène. La position de l'un des atomes d'hydrogène par rapport au substituant en position benzo, ne diffère qu'assez peu de ce qu'elle est dans le cas méso. Il est donc convenable de conclure qu'une part de l'incrément attribué à l'effet péri hydrogène-substituant doit être due à la variation du pouvoir de conjugaison quand on passe de la position benzo à la position méso.

Nous avons fait remarquer que, pour le rubrène, pour son correspondant dichloré à distribution péri homogène, le diphenyl-9,12 dichloro 10,11 naphtacène, et pour le tétrachloro 9,10,11,12 naphtacène, il fallait faire intervenir dans les calculs, en plus des incréments péri habituels, des « incréments de symétrie transannulaire de résonance péri » qui ont les valeurs respectives de 115, 105 et 50 Å. Ces correctifs sont nécessaires, seulement dans les cas où les résonances de part et d'autre du noyau sont chacune symétriques par rapport à un *plan normal* à l'axe du noyau naphtacénique (fig. 19 A). Ils disparaissent pour les accouplements péri hétérogènes telles les associations chlore-phényle des deux diphenyldichloronaphthacènes antio et dia dans lesquels on trouve, pour le premier, un *plan de symétrie parallèle* à l'axe du noyau naphtacénique (fig. 19 B) et, pour le second, un *centre de symétrie* (voir fig. 19 C). L'existence de ces particularités est peut-

⁽⁹²⁾ B. PULLMAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, **15**, 547.

être en rapport avec un meilleur équilibre de la distribution électronique pour la symétrie par rapport à un plan normal à l'axe du noyau que pour les autres symétries.

Les interactions électroniques entre deux substituants associés en péri, invoquées précédemment, aboutissent à la formation d'un ensemble

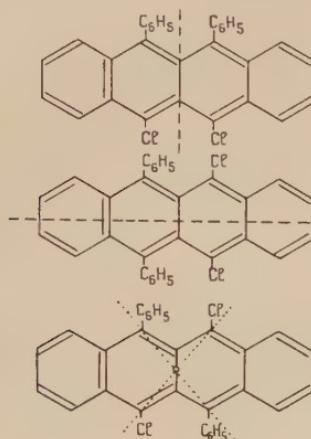


Fig. 19 A

Fig. 19 B

Fig. 19 C

résonnant comparable, jusqu'à un certain point, à un groupement uni au pont normal au noyau naphtacène par des liaisons ordinaires, comme un phényle, par exemple. On observe, en effet, un décalage bathochrome très accentué quand on fait apparaître en péri un enchaînement phénolénique, comme dans le phénolène-9,10 naphtacène (5 850, 5 450, 5 150 Å) (93) dont le spectre est très avancé dans le visible et, à plus forte raison, dans le diphenolène-9,10,11,12 naphtacène (6 100, 5 650, 5 250 Å) (94). Par rapport au naphtacène, le décalage dans le premier cas est de 10,5 Å et de 1345 Å dans le second cas (*). On conçoit que le couplage des phényles par leurs plans, au travers de l'espace, ne représente pas un pont résonnant aussi parfait que celui qui est formé par enchaînement avec des liaisons proprement dites,

(93) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHE, *C. R. Ac. Sc.*, 1931, **193**, 529.

(94) Ch. DUFRAISSE et R. GIRARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 1359.

(*) Malgré l'aspect très symétrique de la molécule de diphenolène-9,10,11,12 naphtacène, il ne peut être question d'appliquer ici la méthode de calcul des incrément développée plus haut. Le diphenolène naphtacène en effet, se trouve avoir un système de résonance qui n'est plus absolument naphtacénique, étant donné que sa formule de constitution en fait un diphenolène naphtacène aussi bien qu'un diphenolène diisobenzobifluvène quand on la fait tourner de 90° dans son plan de figure (voir figure 20).

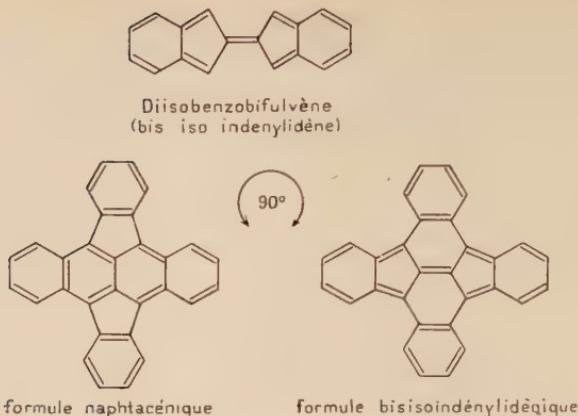


Fig. 20.

comme les deux dérivés phényléniques cités ci-dessus ; par suite, l'effet d'exaltation de la résonance d'ensemble de la structure doit être moindre, ainsi qu'on le constate effectivement.

Partie expérimentale.

Condensation du benzoyl-2 diphenyl-9,10 anthracène avec le succinate d'éthyle. — Cette opération se fait dans l'alcool butylique tertiaire parfaitement sec ($F = 25^{\circ}45$) obtenu par distillation sur sodium⁽⁹⁵⁾.

Pour effectuer la condensation, on introduit dans un appareil étanche à joint de mercure, muni d'un réfrigérant reflux, et contenant de l'azote pur et sec, 20 cm³ d'alcool butylique tertiaire anhydre et 0,55 g de potassium (pesé sous toluène). Après dissolution complète du métal, on ajoute 5 g de benzoyldiphenylanthracène⁽¹⁵⁾ puis 3 cm³ de succinate d'éthyle. On porte à ébullition au bain d'huile, toujours sous azote, pendant 30 minutes. La masse se colore fortement. Au bout du temps fixé, on traite par la glace additionnée de ClH et extrait à l'éther.

Par épuisement avec de la soude diluée, on sépare d'abord une fraction neutre constituée par du benzoyldiphenylanthracène et du succinate d'éthyle inutilisés (poids de cette fraction : 1,25 g), puis une fraction saline. Cette fraction saline fournit par traitement acide usuel un composé acide d'aspect résineux, cristallisant partiellement après amorçage en présence d'éther. Les cristaux recueillis (1,24 g) fondent à 247° (inst).

⁽⁹⁵⁾ DE FORCRAND, C. R. Ac. Sc., 1903, 136, 1034.

après recristallisation dans l'acétate d'éthyle. Il s'agit d'un semi-ester éthylique de l'acide diphenyl-9,10 anthryl-2 phényl itaconique (A). (voir p. 510).

Anal. : $C_{39}H_{30}O_4 = 562,64$: Calc. p. 100 : C, 83,25 ; H, 5,37. — Tr. : C, 83,26 ; H, 5,49.

Le résidu de la cristallisation précédente est une huile ne cristallisant pas. On saponifie par 3,30 h d'ébullition à reflux avec 100 cm³ d'alcool, 0,90 g de soude et 2,5 cm³ d'eau. Après plusieurs jours, on sépare 2,97 g de sel alcalin ayant cristallisé (B). D'autre part, des eaux-mères alcooliques, on retire par acidification et extraction à l'éther 1,08 g de résidu acide brut cristallisant difficilement en donnant des cristaux (C) d'aspect identique à ceux qu'on obtient par saponification du semi-ester cristallisable (A).

Étude du sel alcalin (B). — Partant de 1 g de ce sel de sodium, on obtient 0,92 g d'acide libre cristallisé en petits cristaux massifs jaunes. On recristallise dans le minimum de benzène bouillant. Après séparation de l'eau mère, on reprend les cristaux par le minimum d'éther : on constate leur dissolution complète, suivie au bout de quelques instants d'une nouvelle cristallisation au sein de la solution. Le produit acide jaune obtenu (D) fond vers 200° (peu net) et il est manifestement solvaté. L'aspect cristallin est très homogène au microscope, sans présence de cristaux caractéristiques en forme de tables carrées fragiles et presque incolores de type (C). Si on chauffe sous vide à 200°-210°, le diacide (D) qui est solvaté, ce corps fond et abandonne un résidu qu'on peut recristalliser dans le mélange benzène-éther de pétrole. Les cristaux obtenus fondent à 284° (inst), après séchage sous vide à 160°.

En fait, cette opération n'est pas une simple désolvatation et aboutit à la formation d'un anhydride, comme le montrent l'analyse et la préparation de ce même anhydride, exécutées à titre de vérification, par chauffage de 0,20 g du diacide (D) avec 10 cm³ de chlorure d'acétyle pendant 2,30 h à l'ébullition.

Anal. : Anhydride : $C_{37}H_{24}O_3 = 516,56$: Calc. p. 100 : C, 86,02 ; H, 4,68. — Tr. : C, 85,91 ; H, 4,69.

Ce qui précède explique que les analyses effectuées sur le diacide (D) ne soient jamais satisfaisantes, car les tentatives de désolvatation s'accompagnent toujours d'une formation plus ou moins grande d'anhydride.

Connaissant la perte de poids totale subie par un échantillon solvaté du diacide (D) qu'on transforme complètement en anhydride, il est possible de calculer la solvatation due à l'éther : on trouve 1,13 mol. d'éther. L'analyse du produit solvaté devient valable.

Analyse. — Diacide (D) solvaté soumis à l'analyse. Calculé (avec solvant) p. 100 : C, 80,63 ; H, 6,08. — Tr. : C, 80,64 ; H, 6,09.

Saponification du semi-ester cristallisables (A). — On chauffe à l'ébullition à reflux, pendant 2,30 h, 0,50 g de semi-ester avec 5 cm³ d'alcool à 90°, 5 cm³ d'eau et 0,25 g de potasse. Après les traitements usuels on recueille, à la fin de l'opération, 0,45 g de diacide cristallisé.

Ce produit qui est presque incolore est l'isomère stéréochimique du diacide (D). On peut le recristalliser, sans solvatation, dans un mélange d'acide acétique et de toluène à parties égales. $F_{inst} = 273^\circ$.

Anal. : Diacide : C₃₇H₂₆O₄ = 534,58 : *Calc.* p. 100 : C, 83,12 ; H, 4,90. — *Tr.* : C, 82,99 ; H, 5,16.

Décarboxylation des acides diphenyl-9,10 anthryl-2 phényllitacoïques. — On chauffe au reflux pendant 4 heures, 0,50 g de diacide dans un mélange de 25 cm³ d'acide acétique, 2,5 cm³ d'acide bromhydrique à 48 p. 100 et 2,5 cm³ d'eau. On extrait ensuite à l'éther, après dilution à l'eau. De la solution éthérée, on retire une fraction neutre pesant 0,090 g (lactone) et une fraction acide pesant 0,24 g (acide éthylénique). Rendement brut : 72 p. 100.

1^o (Diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrolactone-1,4, C₃₆H₂₆O₂. — On la recristallise dans l'acide acétique, ou dans le toluène. $F_{inst} = 243^\circ$. Produit presque incolore donnant des solutions à fluorescence bleu violacé. Cristaux massifs.

Anal. : *Calc.* p. 100 : C, 88,13 ; H, 5,34. — *Tr.* : C, 87,71 ; H, 5,44.

2^o Acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butène-4 oïque, C₃₆H₂₆O₂. — On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole. Petites aiguilles donnant des solutions à fluorescence bleu violet. $F_{inst} = 249^\circ$. Le mélange avec la lactone précédente fond à 220°.

Anal. : *Calc.* p. 100 : C, 88,13 ; H, 5,34. — *Tr.* : C, 88,12 ; H, 5,34.

TRANSFORMATIONS DE CES DEUX PRODUITS. — 1^o On fait dissoudre un peu d'acide éthylénique précédent dans un gros excès d'acide sulfurique pur, ce qui donne une solution vert foncé. Au bout de 1/4 d'heure, on verse sur la glace et extrait à l'éther. La solution éthérée, après lavage à la soude et à l'eau, fournit par évaporation un résidu cristallisé, d'aspect microscopique caractéristique, $F_{inst} = 242^\circ$, ne donnant pas d'abaissement de point de fusion avec la lactone.

2^o On chauffe au reflux, pendant 8 heures, 0,50 g de butyrolactone précédente, avec 25 cm³ d'acide acétique pur, 2,5 cm³ d'acide BrH à 48 p. 100 et 2,5 cm³ d'eau. On sépare une fraction acide pesant 0,34 g ($F = 248^\circ$ après recristallisation) et une fraction neutre pesant 0,16 g (lactone non transformée, $F = 243^\circ$).

Phénylation de l'ester éthylique de l'acide (diphényl-9',10', anthryl-2')-3 propionique. — Dans une fiole de Fourneau placée sur un agitateur magnétique et associée à un dispositif d'ensemble permettant d'opérer sous azote pur et sec, on introduit 4 g de l'ester éthylique de l'acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique, 150 cm³ de benzène anhydre et 8 cm³ d'éther anhydre. La fiole est maintenue à la température de + 10°. On introduit, en 3/4 d'heure toujours sous azote et en agitant constamment, un mélange de 10 cm³ d'éther et de *n* cm³ de solution de bromure de phényl magnésium. La quantité *n* est déterminée, après dosage iodométrique préalable, en prenant 5 p. 100 de plus que la quantité théorique nécessaire pour phényler la seule fonction cétone du céto-acide en expérience. Après traitement final par la glace et le chlorure d'ammonium, on prépare un résidu brut par les voies habituelles et on le redissout dans l'éther. On laisse évaporer lentement mais incomplètement, en amorçant sur les parois du ballon. Le produit bien cristallisé obtenu est presque entièrement constitué par de la (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrolactone-1,4 qu'on sépare des eaux mères éthérrées. Poids de produit brut : 2,96 g, rendement : 69 p. 100. On recristallise dans le toluène. La butyrolactone ainsi obtenue ($F_{inst} = 243^\circ$) est identique à celle qu'on prépare par décarboxylation des diacides de la condensation de Stobbe (épreuve du mélange).

Anal. : Calv. p. 100 : C, 88,13 ; H, 5,34. — Tr. : C, 88,27 ; H, 5,40.

Acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique, C₃₆H₂₈O₂. — 1^o *Essai d'hydrogénéation de la (diphénylanthryl) phénylbutyrolactone par l'iode et le phosphore.* — A un mélange de 2,5 cm³ d'acide acétique, 0,15 g de phosphore rouge et 0,05 g d'iode préparé depuis quelques minutes, on ajoute 0,20 g de lactone et trois gouttes d'eau. On porte au reflux pendant 2 heures. Du produit de la réaction, on sépare :

- 1^o Une fraction neutre résineuse et incristallisable pesant 0,07 g.
- 2^o Une fraction acide (0,13 g), très résineuse, donnant, avec un rendement très faible, un acide difficile à purifier complètement.

2^o *Essai d'hydrogénéation catalytique.* — Dans une fiole à hydrogénéation on place 0,10 g de charbon palladié à 30 p. 100 (⁵⁷) 10 cm³ d'acide purifié (⁵⁸) et on sature d'hydrogène pur par agitation pendant 1/2 heure. On ajoute ensuite une solution contenant 0,50 g de lactone, 20 cm³ d'acide acétique purifié et 0,60 cm³ d'acide sulfurique pur. On agite dans l'hydrogène pendant 6 heures, l'absorption étant très lente. On sépare ensuite une fraction neutre pesant 0,16 g (lactone altérée) et une fraction acide pesant 0,21 g ($F_{inst} = 198^\circ$ après recristallisation dans l'acétate d'éthyle ; rendement inférieur à 40 p. 100).

(⁵⁸) *Synthèses organiques*, vol. 2, p. 301 (note 3).

3^e Utilisation de la réduction selon Clemmensen-Martin. — Une fiole conique de 1 litre contenant environ 125 cm³ de billes de verre (voir p. 512) est réchauffée à l'étuve à 100°. On y verse alors une solution chaude de 1 g de diphénylanthrylbutyrolactone dans 20 cm³ de toluène et porte aussitôt dans un bain d'huile chaud. On ajoute ensuite, 20 cm³ d'eau, 50 cm³ d'acide chlorhydrique puis 25 g de zinc amalgamé (⁵⁶).

On fait bouillir au reflux pendant 24 heures en ajoutant deux fois 20 cm³ de ClH pur, au bout de 12 heures et au bout de 18 heures de chauffage. A la fin de l'opération, on reprend par de l'éther et sépare : 1^o une fraction neutre (0,12 g), très résineuse, ne cristallisant pas ; 2^o une fraction acide, cristallisable, pesant 0,91 g.

On recristallise dans l'acétate d'éthyle, ce qui donne 0,76 g de produit en deux jets, soit un rendement global de 75 p. 100.

L'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique se présente en petites aiguilles incolores, donnant une solution éthérée à fluorescence bleue. $F_{inst} = 198^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,78; H, 5,72. — Tr. : C, 87,49; H, 5,79,

Note. — Dans certains essais, on opéra en milieu très fortement acétique. Si on recristallise l'acide obtenu dans le mélange toluène-éther de pétrole, on obtient une petite fraction représentée par des cristaux blancs dont le point de fusion est supérieur à 230°. Ce produit analysé donne : P. M. = 487 (par acidimétrie); C = 88,09; H = 5,72 p. 100; valeurs voisines de celles de l'acide attendu. Il s'agit, en fait d'une formation partielle d'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butène-4 où que impur, comme on peut le contrôler par l'étude du point de fusion du mélange avec un échantillon véritable ($F = 249^\circ$).

Triphényl-1,9,10 térahydro-1,2,3,4 naphtacénone-4, C₃₆H₂₆O. — Dans un petit ballon, on introduit 30 cm³ d'éther anhydre contenant trois gouttes de pyridine et 0,50 cm³ de chlorure de thionyle pur redistillé (⁴⁰) puis 1 g d'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique pur. On laisse en contact 10 minutes à la température ordinaire, puis chauffe 10 minutes au bain de vapeur. On distille ensuite sous vide, avec deux reprises avec quelques gouttes de benzène pur.

Le résidu est dissous à 0° dans 40 cm³ de sym tétrachloréthane pur. On ajoute ensuite 6 cm³ d'une solution glacée de chlorure d'aluminium à 10 p. 100 dans le nitrobenzène anhydre. Le liquide devient bleu. On agite pendant 1 minute, puis verse sur de la glace et ClH. On extrait à l'éther, lave l'extractum à la soude, distille et entraîne à la vapeur d'eau pour éliminer le nitrobenzène. Le résidu est repris par le benzène, séché, décoloré au norit. On obtient 0,81 g de produit final qu'on

recristallise dans le toluène (0,73 g en deux jets; rendement : 76 p. 100).

La cétone cyclique obtenue se présente en petits cristaux jaunes sublimables sous vide poussé. $F_{inst} = 273^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 91,11 ; H, 5,52. — Tr. : C, 91,0 ; H, 5,7.

Hydroxy-1 téraphényl-1,4,9,10 térahydro-1,2,3,4 naphtacène, $C_{42}H_{32}O$. — En utilisant un dispositif convenable permettant d'opérer en atmosphère d'azote pur et sec, on verse en 5 minutes environ, une quantité de phényllithium titré à l'iode, correspondant à cinq fois la théorie, sur une solution de 0,50 g de triphényl-tétrahydronaphtacénone dans 25 cm³ de benzène anhydre. L'opération est commencée dans la glace, puis après la fin de l'addition du réactif lithien, terminée par une agitation de 35 minutes à la température ordinaire. On extrait ensuite à l'éther, en présence de glace et de ClH. Le traitement habituel donne un résidu final, qu'on recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole. On obtient ainsi, 0,38 g de produit, en deux jets (rendement : 65 p. 100). Il se présente en fines aiguilles presque incolores, jaune très clair en masse, à fluorescence bleue en solution éthérée. $F_{inst} = 252^\circ$, après séchage à 140° sous vide.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 91,26 ; H, 5,83. — Tr. : C, 91,17 ; H, 6,0.

Triphényl-1,9,10 hydroxy-4 térahydro-1,2,3,4 naphtacène, $C_{36}H_{28}O$. — Dans une fiole à agitateur portant un réfrigérant reflux, on met 0,20 g de triphényl tétrahydronaphtacénone, 50 cm³ d'éther anhydre puis 0,03 g d'hydrure de lithium et d'aluminium (très gros excès). La réaction est très rapide avec apparition d'une fluorescence violette intense. On aboutit finalement à un produit recristallisable dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole (0,17 g de premier jet, soit un rendement de 84 p. 100), se présentant en petites aiguilles de couleur jaune paille, retenant une molécule de benzène par molécule de produit, qu'on chasse par chauffage à 150° sous vide. $F_{inst} = 198^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,72 ; H, 5,82. — Tr. : C, 91,02 ; H, 5,79.

Triphényl-1,9,10 térahydro-1,2,3,4 naphtacène, $C_{36}H_{28}$. — On mélange 0,10 g de triphényl-1,9,10 tétrahydronaphtacénone-4, 6 cm³ de diéthylène glycol, 0,2 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 90 p. 100, 0,20 g de potasse et 2 cm³ de benzène. On opère comme pour le tétrahydro-diphénylnaphtacène (voir p. 507) et aboutit à un résidu qu'on recristallise dans le cyclohexane (0,07 g de produit en deux jets, soit un rendement de 72 p. 100) ou dans l'acide acétique. $F_{inst} = 189^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 93,87 ; H, 6,12. — Tr. : C, 93,59 ; H, 6,33.

Passage au triphényl-1,9,10 naphtacène. — On soumet à la déshydrogénéation, selon une technique déjà décrite (p. 507), 0,010 g de triphényl-1,9,10 térahydro-1,2,3,4 naphtacène qu'on met en présence de 0,020 g de charbon palladié à 30 p. 100 (⁵⁷) dans 0,25 g de naphtalène bouillant, pendant 4 heures. Le résidu total de l'opération, après élimination du catalyseur et du naphtalène est dissous dans un mélange éther de pétrole léger (4/5) cyclohexane (1/5). La solution est filtrée sur colonne d'alumine, procédé qui s'est montré pratique étant donné la très faible quantité de produit à purifier. On élue par un mélange de deux parties de benzène et treize d'éther de pétrole léger, en ne gardant que la fraction correspondant à la couche orangée. On aboutit finalement à des cristaux orangés, $F_{inst} = 215^\circ$, formés de triphényl-1,9,10 aphtacène (épreuve du mélange).

Dihydro-1,2 tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène, $C_{42}H_{30}$. — On fait bouillir au reflux pendant 1 heure le mélange : 0,20 g d'hydroxy-1 tétraphényl-1,4,9,10 térahydro-1,2,3,4 naphtacène et 30 cm³ d'acide acétique pur. La solution complète à chaud, donne d'abondants cristaux par refroidissement. Le produit jaune clair recueilli, lavé à l'éther et séché à l'air pèse 0,16 g (rendement brut : 82 p. 100). On recristallise dans le toluène.

Les cristaux obtenus donnent une solution benzénique presque incolore à fluorescence bleue, ne montrant aucun spectre d'absorption dans le visible. Après séchage sous vide, ils fondent à 254° (inst.). Leur mélange avec le produit de départ ($F = 252^\circ$) fond à 233° environ. Si on dépose le produit pur sur un bloc Maquenne dont on laisse monter lentement la température au-dessus de 254°, on observe, après la fusion, la formation de longues aiguilles rouges qui envahissent toute la masse, se dressent sur le bloc et fondent à leur tour, au-dessus de 305°. Prélévées et mises en solution, ces aiguilles montrent un spectre nettement naphtacénique à trois bandes dans le visible.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,34 ; H, 5,65. — Tr. : C, 94,42 ; H, 5,63.

Tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène, $C_{42}H_{28}$. — On chauffe au bain d'huile, à 230°, 0,15 g de dihydrotétraphénylnaphtacène, 0,30 g de charbon palladié à 30 p. 100 (⁵⁷) et 2 g de naphtalène, pendant 4 heures. Le résidu brut, obtenu à la fin des traitements usuels (voir p. 507), est recristallisé dans le toluène, ce qui donne 0,114 g de produit en deux jets (rendement : 77 p. 100).

Le produit recristallisé se présente en aiguilles jaune-orangé peu solubles dans l'éther et le benzène en donnant des solutions à fluorescence verte rapidement photooxydables. Produit lentement sublimable à 250°-260° sous vide de 3 à 4 mm de Hg ($F_{inst} = 322^\circ$).

Le produit sublimé, dissous dans un mélange d'éther de pétrole et

de benzène (5 p. 100), n'a montré aucune séparation par passage sur alumine, à l'examen en lumière blanche et en lumière ultra-violette.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,59 ; H, 5,27.

Cryoscopie. — Échantillons : 5,08 mg ; camphre : 78,01 mg ; abaissement : 5° ; P. M. trouvé : 520. Le P. M. théorique est de 532,64.

Spectre. — Examen en solution benzénique. Bandes à 2980, 4200, 4455, 4750, 5080 Å.

SPECTROGRAPHIE

Tous les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe enregistreur de Cary et, en général, sur des solutions benzéniques contenant environ 2 mg de produit p. 100.

SYNTHÈSES ORGANO-MÉTALLIQUES DE CÉTONES ÉTHYLÉNIQUES (*)

Par GÉRARD MARTIN

INTRODUCTION

Il existe de nombreuses synthèses de cétones α -éthyléniques dont la plus générale, quoique donnant souvent des mélanges complexes, est sans doute la condensation de deux dérivés carbonylés, cétones ou aldéhydes, sous l'influence de réactifs très divers. Les synthèses organométalliques sont plus rares, elles font presque toujours appel à des dérivés carbonylés éthyléniques, tandis que l'organo-métallique est saturé. L'acylation des halogénures vinyliques par l'intermédiaire d'un dérivé métallique est un problème qui fut assez souvent abordé, mais qui est resté pratiquement irrésolu. Tous les organo-vinyliques signalés dans la littérature jusqu'en 1954 se sont révélés inaptes à résoudre la question dans sa généralité. C'est à cette date, en effet, que H. Normant (¹) prépara pour la première fois des organo-magnésiens vinyliques utilisables en synthèse. Dès lors il était possible d'appliquer à ces composés toutes les méthodes d'acylation classiques des réactifs de Grignard ; d'une activité étonnante, les magnésiens de H. Normant permettent également des synthèses que l'on ne rencontre pas en série saturée. J'ai donc étudié plusieurs modes d'obtention de cétones α -éthyléniques au moyen des organo-magnésiens vinyliques, dont l'un peut être considéré comme une synthèse générale et satisfaisante ; j'ai ensuite essayé de généraliser l'action du magnésium sur les bromures vinyliques à d'autres métaux (Na, Li) et à d'autres halogénures vinyliques à fonction complexe. Le mécanisme s'est révélé intéressant sur le plan théorique, mais les résultats se sont avérés peu fructueux d'un point de vue préparatif. J'ai ainsi été amené à mettre au point une autre méthode

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 29 juin 1959 devant la Commission d'examen.

(¹) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 1954, **239**, 1510.

de synthèse de cétones α -éthyléniques et biéthyléniques conjuguées, par alcoylation des β -chlorovinyl cétones au moyen des dérivés cadmiens saturés et vinyliques.

En possession d'un grand nombre de composés cétoniques, que j'ai systématiquement caractérisés par leurs 2-4-dinitrophénylhydrazones, j'ai pu faire une étude spectrale, en ultra-violet et en infra-rouge, des déplacements des bandes d'absorption de ces deux types de produits, en fonction de leur conjugaison et de leur substitution. Je me suis efforcé d'utiliser chaque fois qu'il était possible, des méthodes physiques telles que l'absorption ultra-violette et infra-rouge, la spectrographie d'émission, la diffraction des rayons X et la micrographie cristalline, pour l'identification de composés réfractaires aux méthodes chimiques de caractérisation.

Notre travail comprendra trois parties :

I. — Synthèses de cétones α -éthyléniques au moyen des organo-magnésiens vinyliques.

II. — Généralisation de l'action du magnésium sur les bromures vinyliques à d'autres métaux et à d'autres halogénures.

III. — Application de la vinylogie à la synthèse de cétones éthyléniques conjuguées au moyen des organo-cadmiens.

PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSES DE CÉTONES ÉTHYLÉNIQUES CONJUGUÉES AU MOYEN DES ORGANO-MAGNÉSIENS VINYLIQUES

Les méthodes organo-métalliques utilisées pour la synthèse des cétones α -éthyléniques sont relativement peu nombreuses ; la double liaison est d'ailleurs très rarement apportée par l'organo-métallique, mais elle est introduite, le plus souvent virtuellement, par le réactif antagoniste. Lorsque le zinc est l'agent de condensation, dans la méthode de Blaise et de Maire⁽²⁾, il est possible d'obtenir des cétones de structure donnée, avec des rendements appréciables. Les organo-magnésiens ne conduisent par contre qu'à certains types de cétones en faible quantité, et sont, de ce fait, peu utilisés. Depuis quelques années, de nouvelles méthodes de synthèse de composés organo-métalliques vinyliques ont été signalées. Braude⁽³⁾ prépara quelques cétones α -éthyléniques par

⁽²⁾ E. E. BLAISE et MAIRE, *Comptes rendus*, 1902, **134**, 551.

⁽³⁾ E. A. BRAUDE, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2012.

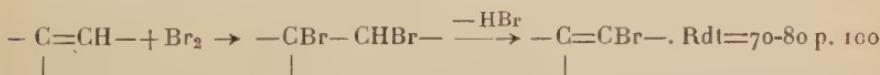
l'intermédiaire des alcényls-lithiens ; la méthode semble cependant ne pas être générale, et les rendements sont moyens. En 1954 H. Normant (¹) découvrit une méthode de préparation des organo-magnésiens vinyliques, qui se sont révélés de remarquables agents de synthèse. Il nous fut ainsi possible d'étudier et de mettre au point quelques méthodes de préparation de cétones α -éthyléniques, au départ des organo-magnésiens vinyliques.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des organo-magnésiens vinyliques.

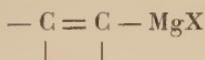
L' ω -bromostyrolène magnésium, préparé pour la première fois par Tiffeneau (⁴) en 1902, n'avait pas offert aux chimistes les vastes possibilités de synthèse que leur donnaient les réactifs de Grignard. Préparés quantitativement dans le tétrahydrofurane (THF), les magnésiens vinyliques ont actuellement des possibilités synthétiques comparables, et par certains côtés supérieures, à celles des magnésiens saturés. Toutes les précisions souhaitables sur l'élaboration de ces composés ont déjà été données par H. Normant (⁵) ; nous nous bornerons donc à indiquer un mode opératoire succinct.

Les bromures vinyliques sont préparés selon les méthodes classiques de Solonina (⁶) et de Reboul (⁷) :



applicables en série cyclénique (P. Maitte) (⁸) : c'est ainsi que l'on obtient le bromure de cyclopentène avec un rendement de 75 p. 100.

Il convient enfin de rappeler que l'utilisation de la notation :



est commode et qu'elle représente bien la stoechiométrie de la réaction, mais ne préjuge en rien de la structure réelle du système ternaire : bromure vinylique, magnésium, THF. Une étude détaillée de la genèse et de la réactivité des organo-magnésiens a été récemment faite par

(¹) M. TIFFENEAU, *Comptes rendus*, 1902, **135**, 1346.

(²) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 728.

(³) J. SOLONINA, *J. Soc. Phys. Chim. Rus.*, 1898, **30**, 826.

(⁷) REBOUL, *An. Chim.*, **5**, 14, 477.

(⁸) P. MAITTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1959 (*sous presse*).

Ch. Prévost et ses collaborateurs (⁹). Nous conserverons néanmoins la notation — C = C | θ, qui garde l'avantage d'expliquer d'une manière commode les réactions de substitutions nucléophiles.

Partie expérimentale.

Tetrahydrofuranne : le produit commercial est distillé sur potasse pour éliminer les peroxydes, puis sur sodium : E = 66°.

Magnésium : il est utilisé sous forme de copeaux découpés au tour dans un lingot de métal titrant 99,9 p. 100 de magnésium.

Halogénures vinyliques : si l'on excepte le chlorure de vinyle qui est commercial et que l'on utilise après barbotage dans de la lessive de soude et séchage sur MgSO₄, les autres bromures vinyliques sont obtenus par action de la potasse alcoolique ou du phénate de sodium sur les dibromés correspondants. Les isomères sont séparés par distillation fractionnée, ou éventuellement au moyen d'une colonne à bande tournante. Les constantes physiques des bromures préparés sont rassemblées dans le tableau I-1 :

TABLEAU I-1

Bromure	E	p	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Rdt p. 100 (méthode)
CH ₂ = CBrCH ₃	48,5	760	1,4442	1,382	30 phénate
CH ₃ CH = CHBr cis. . . .	58,5	760	1,4508	1,420	45 phénate
CH ₃ CH = CHBr trans . . .	64,5	760	1,4534	1,428	
(CH ₃) ₂ C = CHBr. . . .	92	760	1,4623	1,332	80 phénate
CH ₃ C(C ₆ H ₅) = CHBr . . .	108	13	1,5720	1,366	80 potasse
CH ₃ CBr = CHCH ₃	92	760	1,4622	1,338	75 potasse
CH ₃ CBr = C(CH ₃) ₂	119	760	1,4741	1,306	75 potasse
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH = CBr . . .	126	760	1,5034	1,437	75 potasse

Préparation des magnésiens vinyliques : cas général : 0,2 atome-gramme de magnésium et 50 ml de THF sont introduits dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule de Mariotte. On introduit 2 à 5 ml d'un mélange de 0,2 mole d'halogénure dans 75 ml de THF, et l'on chauffe doucement au moyen d'une ampoule électrique de 60 watts. La réaction démarre d'elle-même, sinon on peut la catalyser à l'aide de quelques cristaux d'iode. On règle l'introduction du mélange de façon à maintenir une température de 50°

(⁹) Ch. PRÉVOST et coll., Bull. Soc. Chim., 1959 (sous presse).

au sein de l'ensemble réactionnel, et en 3 heures presque tout le magnésium est consommé. On termine la réaction par un chauffage de 1 heure environ. Le magnésien cristallise généralement au refroidissement.

Cas du chlorure de vinyle : on remplace le réfrigérant à eau par un réfrigérant à neige carbonique + méthanol ; on attaque le magnésium sec à l'aide de 10 ml d'un mélange constitué par 0,25 mole de chlorure de vinyle et 50 ml de THF. La suite de la réaction est identique au cas général.

Cas du bromo-1 phényl-2 propène : il est nécessaire de doubler les volumes de THF, pour éviter la formation du diène de duplication, $C_{18}H_{18}$.

CHAPITRE II

Synthèses au départ des dérivés directs des acides carboxyliques.

En série saturée, l'acylation des organo-métalliques, et plus particulièrement des organo-magnésiens, à partir des dérivés de la fonction acide est connue depuis plus de 50 ans. Tel est le cas de l'acylation par les sels d'acides⁽¹⁰⁾, par les chlorures d'acides⁽¹¹⁾, par les anhydrides⁽¹²⁾, par les amides N bisubstitués⁽¹³⁾ et enfin par les nitriles⁽¹⁴⁾. Pour une bibliographie récente et détaillée de la question, on pourra consulter⁽¹⁵⁾.

Toutes ces réactions, à l'exception de l'attaque des nitriles par les magnésiens, sont transposables à la série vinylique. C'est ainsi que nous avons obtenu des cétones α -éthyléniques par action des magnésiens vinyliques sur les sels de lithium et de magnésium d'acides organiques et sur les esters : les rendements sont cependant médiocres et ces réactions ne semblent pas présenter grand intérêt pour la synthèse de cétones α -éthyléniques.

Les amides N bisubstitués et les anhydrides d'acides nous ont permis par contre de préparer des cétones éthyléniques conjuguées, dans des conditions satisfaisantes. Si la méthode au départ des nitriles échoue,

⁽¹⁰⁾ I. SALKIND et T. BEBURISCHWILI, *Ber. Chem. Ges.*, 1909, **42**, 4500.

⁽¹¹⁾ V. GRIGNARD et L. TISSIER, *Comptes rendus*, 1901, **132**, 683.

⁽¹²⁾ H. FOURNIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1910 [4], **7**, 836.

⁽¹³⁾ C. BEIS, *Comptes rendus*, 1903, **137**, 575.

⁽¹⁴⁾ E. E. BLAISE, *Comptes rendus*, 1901, **132**, 38.

⁽¹⁵⁾ J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Cahiers de Synthèse Organique*, Masson, 1958, **4**, 75-96.

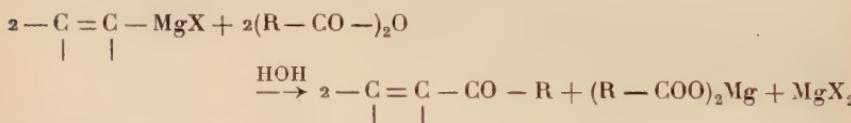
vraisemblablement à cause de la grande fragilité de la cétimine éthylénique formée intermédiairement, il est cependant possible de tourner la difficulté en s'adressant aux imino-chlorures qui fournissent une cétimine N substituée, plus stable que la précédente.

A. — SYNTHÈSES AU DÉPART DES ANHYDRIDES ET CHLORURES D'ACIDES

L'acylation des organo-magnésiens vinyliques par les chlorures d'acides est une opération théoriquement séduisante, mais qui se complique d'une réaction secondaire qui est la coupure de la liaison carbone-oxygène du THF. C'est pourquoi il nous a semblé préférable de nous adresser aux anhydrides d'acides qui ne présentent pas, ordinairement, cet inconvénient.

Nous avions déjà signalé (¹⁶) la synthèse de quelques cétones α -éthyléniques et $\alpha\alpha'$ -biéthyléniques, mais la méthode s'est révélée beaucoup plus générale ; il est possible d'édifier un système $R-CO-C(R')=C(R''R''')$, dans lequel les radicaux R , R' , R'' , R''' peuvent être aliphatiques, aromatiques ou alicycliques. Pour illustrer ce procédé nous avons réalisé la synthèse de l'ar-turmérone, produit naturel qui se trouve dans l'huile de curcuma.

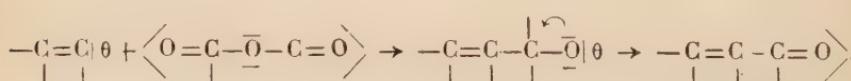
La réaction peut être schématisée ainsi :



et procède sans doute par un mécanisme de substitution nucléophile, provoquée par le carbanion $-C=C|\theta$, existant dans le mélange ionisé :

$|$ $|$

halogénure vinylique, magnésium, THF : la notation θ est empruntée à l'ouvrage de Mathieu et Allais (¹⁵) :



Il est d'ailleurs possible qu'une nouvelle attaque du carbanion conduise à un alcool biéthylénique. On peut toutefois éviter partiellement sa présence en maintenant toujours le magnésien en défaut par rapport à l'anhydride, et en opérant à très basse température. Les spectres infrarouges des cétones obtenues ne présentent pas de bandes d'absorption dues au groupe hydroxyle. Nous avons étudié l'influence de quelques

(¹⁶) G. MARTIN, *Comptes rendus*, 1957, 245, 1933.

facteurs sur la formation de la pentène-3 one-2 (C_5H_8O) obtenue par action du bromure de propényl magnésium sur le chlorure ou l'anhydride acétique, pris avec un excès de 50 p. 100.

Influence de la température de condensation; nature du réactif antagoniste: le magnésien est introduit dans le réactif antagoniste :

t ($^{\circ}C$)	Rdt	Rdt
+ 15		
- 15	CH ₃ COCl.	{ 2 p. 100 12 " " 34 "
- 65		(CH ₃ CO) ₂ O.
		{ 20 p. 100 44 " " 76 "

Influence de l'ordre d'introduction des réactifs: $t = -65^{\circ}C$; addition du magnésien à l'anhydride : Rdt = 76 p. 100; au chlorure : Rdt = 34 p. 100; les additions inverses donnent respectivement : Rdt = 15 p. 100; Rdt = 6 p. 100.

Nous avons ensuite étudié l'influence du radical R apporté par l'agent d'acylation, dans les conditions optimums déterminées précédemment : introduction lente du bromure de propényl magnésium dans un excès de 50 p. 100 d'anhydride, refroidi à $-65^{\circ}C$: R — CO — CH = CHCH₃.

R	Rdt	R	Rdt	R	Rdt
C ₂ H ₅	72 p. 100	nC ₆ H ₁₃	70 p. 100	CH ₃ CH = CH.	42 p. 100
nC ₃ H ₇	73 " "	C ₆ H ₅	48 " "	(CH ₃) ₂ C = CH.	48 "
iC ₃ H ₇	60 " "	p(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₅	55 " "	C ₆ H ₅ CH = CH.	50 "

Nous avons enfin opposé divers magnésiens vinyliques à l'anhydride acétique dans les mêmes conditions opératoires :

CH ₂ = C(CH ₃)	50 p. 100	(CH ₃) ₂ C = C(CH ₃)	50 p. 100
(CH ₃) ₂ C = CH	72 " "	CH ₃ C(C ₆ H ₅) = CH	50 " "
CH ₃ CH = C(CH ₃)	70 " "	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH = C	60 " "

Le procédé permet d'atteindre des cétones les plus variées, telles que :

Pentène-1 one-3.	50 p. 100	Dypnone.	58 p. 100
Méthyl-2 hexène-1 one-3.	66 " "	ar-turmérone	40 "
Diméthyl-2-3 heptène-2 one-4.	70 " "	Phorone.	55 "

Il y a lieu de préciser que dans le cas des cétones α -éthyléniques $\beta\beta$ et $\alpha\beta\beta$ -substituées, des isoméries de position de la double liaison peuvent se produire. Elles sont facilement décelables par l'étude de l'absorption ultra-violette de ces cétones et de leurs 2-4 DNPH.

La rétention stérique de la structure au cours de la réaction a également été observée par l'infra-rouge, mais n'a pas fait l'objet d'une étude systématique.

Partie expérimentale.

Matières premières. — Les anhydrides d'acides utilisés sont commerciaux, ou facilement préparés par transanhydrisation⁽¹⁷⁾. Nous avons obtenu de cette façon les composés suivants : R—CO—O—CO—R :

R	R
iC_3H_7 .	$CH_3CH=CH$. E = 121 p = 17
nC_6H_{13} .	$(CH_3)_3C=CH$. E = 108 p = 0,5
$p(CH_3)_2CHC_6H_5$.	$C_6H_5CH=CH$. F = 135
E = 182 p = 760	E = 156 p = 13
E = 165 p = 0,01	

L'anhydride cinnamique a été analysé :

Calc. p. 100 : C, 77,76 ; H, 5,08. — Tr. : C, 77,92 ; H, 5,12.
Le chlorure de l'acide β (*p*.tolyl) butyrique a été préparé selon Colonge et Chambion⁽¹⁸⁾.

Préparation des cétones éthyléniques et biéthyléniques. — Le magnésien est préparé comme il a été indiqué, sur 0,2 atome-gramme de Mg, puis transvasé dans une ampoule, par siphonage sous courant d'azote sec. On introduit alors dans le ballon 0,3 mole d'anhydride d'acide et 100 ml de THF, que l'on refroidit à — 65° (méthanol + neige carbonique). On ajoute très lentement le magnésien, sous agitation énergique. En 4 heures, l'introduction est terminée, et on laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante. L'hydrolyse est effectuée par 200 ml d'une solution saturée glacée de NH₄Cl ; la couche aqueuse est extraite soigneusement à l'éther, puis lavée par une solution à 10 p. 100 de NaHCO₃, que l'on extrait ensuite à l'éther. L'acide peut être récupéré sous forme de son sel de sodium et de magnésium. On séche finalement la couche organique sur Na₂SO₄, et l'on distille les produits de la réaction. Les queues sont formées par des composés à haut point d'ébullition et d'un peu d'alcool biéthylénique tertiaire.

Caractérisation des cétones obtenues : dinitro-2-4-phénylhydrazones. — On prépare une solution sulfo-éthanolique à 20 g/litre de dinitro-2-4 phénylhydrazine ; on agite fortement un mélange de 5 ml de la solution précédente et de quelques gouttes de la cétone à identifier. On recristallise dans un solvant approprié, par exemple :

Ethanol à 95° : cétones aliphatiques ;

Benzène : cétones aromatiques ;

Acétate d'éthyle : cétones biéthyléniques

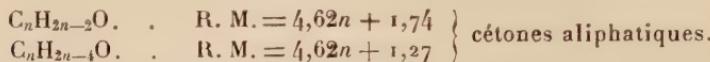
⁽¹⁷⁾ *Organic Syntheses. Collective Volume 1*. Wiley, New York, 1947, 115.

⁽¹⁸⁾ J. COLONGE et J. CHAMBION, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 1008.

TABLEAU I-2

E	p	n_D^{20}	d_4^{20}	R. M.	tr.	DNPH F ₀	Lit.
				calc.	tr.		
<i>Cétones monoéthyléniques :</i>							
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CH}_2$.	.	49	50	24,84	25,05	(20)
$\text{CH}_3\text{ACOC(CH}_3) = \text{CH}_2$.	.	98	760	24,84	25,05	(20)
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl(CH}_3) = \text{CH}_2$.	.	42	20	34,98	35,10	(20)
$\text{CH}_3\text{ACOCH} = \text{CHCH}_3$.	.	122	760	24,84	25,60	(20)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	137	760	29,46	30,40	(19)
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	64	22	34,08	34,65	(19)
$i\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	61	25	34,08	34,45	(19)
$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	112	18	49,94	49,55	(20)
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	130	760	29,46	30,55	(20)
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$.	.	138	760	29,46	30,95	(21)
$\text{CH}_3\text{COCl(CH}_3) = \text{CHCH}_3$.	.	67	35	34,08	34,70	(22)
$\text{CH}_3\text{COCl(CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3)_2$.	.	130	12	50,70	50,70	(23)
$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$.	.	135	25	45,75	45,75	(24)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	170	1	71,50	71,50	(28)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$.	.	125	15	58,19	59,95	(19)
$p(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_6\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	129	1	67,41	68,00	(27)
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{COCH}_3$.	.	69	17	32,36	32,75	(26)
<i>Cétones bithyléniques :</i>							
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOCH} = \text{CHCH}_3$.	.	69	18	1,4797	0,895	(25)
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$.	.	84	20	1,4910	0,886	(25)
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCOCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$.	.	95	22	1,4993	0,889	(26)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCOCH} = \text{CHCH}_3$.	.	o,5	1,5861	53,10	56,40	(26)

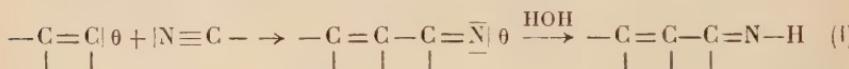
Nous avons étudié la variation de l'indice de réfraction avec la température au voisinage de 20° C, et nous avons trouvé que la correction à apporter est de : $\Delta n = 0,0004 \Delta t$, et les réfractions moléculaires sont calculées selon les valeurs d'Eisenlohr, à savoir :



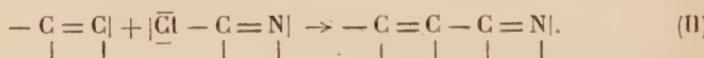
Nous avons rassemblé les constantes des cétones préparées dans le tableau I-2.

B. — SYNTHÈSES AU DÉPART DES IMINO-CHLORURES

Tandis que l'attaque de la triple liaison $C \equiv N$ par un magnésien vinylique se ferait par addition nucléophile :



la condensation d'un imino-chlorure et d'un magnésien procède par substitution nucléophile :



Le comportement des imino-chlorures rappelle ainsi celui des anhydrides et chlorures d'acides. Le composé (II) est plus stable que (I), qui ne peut être lui-même isolé qu'en très faible quantité (28). La présence d'un radical phényl lié à l'atome d'azote tendrait d'ailleurs à stabiliser ces structures par résonance. Les rendements en cétone, calculés à partir de l'imino-chlorure, sont inférieurs à ceux que l'on obtient avec les anhydrides ; ils demeurent cependant acceptables (50 p. 100).

L'imino chlorure est préparé très facilement à partir d'un chlorure d'acide dont on forme l'anilide :

(19) P. S. STUTSMAN et H. ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3309.

(20) BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie*. Springer, Berlin, 1929.

(21) G. F. HENNION, R. B. DAVIS et D. E. MALONEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2813.

(22) J. COLONGE et K. MOSTAFAVI, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 335.

(23) M. JULIA, *Ann. Chim.*, 1950, 695.

(24) V. FRANZEN, *Ann. der Chem.*, 1957, **499**, 602.

(25) E. A. BRAUDE et J. A. COLES, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2012.

(26) E. A. BRAUDE et J. A. COLES, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2078.

(27) N. C. DENO et H. CHAFFETZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3940.

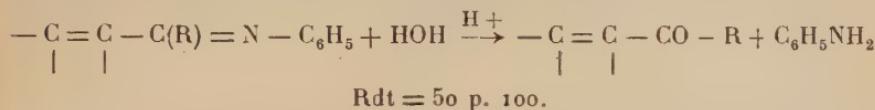
(28) H. NORMANT, travaux non publiés.



que l'on oppose au pentachlorure de phosphore :

$R - CO - NHC_6H_5 + PCl_5 \rightarrow R - CCl_2 - NC_6H_5 + HCl + POCl_3$. $Rdt = 60 \text{ p. 100}$

la cétimine (II), formée intermédiairement par action du magnésien est hydrolysée en milieu acide et conduit à la cétone α -éthylénique :



Le taux global d'acylation de l'organo-magnésien par le chlorure d'acide est ainsi de l'ordre de 25-30 p. 100.

Partie expérimentale.

Nous avons décrit le mode opératoire utilisé (²⁹) pour obtenir des cétones α -éthyléniques par ce procédé. Nous rappellerons simplement les produits obtenus :

TABLEAU I-3

Cétone éthylénique	E	p	n_{D}^{20}	d_4^{20}	R. M.		DNPH F°C	Lit.	
					calc.	tr.			
$CH_3COCH=CHCH_3$		C_6H_8O	122	760	1,4351	0,860	24,84	25,52	158
$C_6H_5COCH=CHCH_3$		$C_8H_{10}O$	136	760	1,4458	0,855	29,46	30,57	120
$iC_3H_7COCH=CHCH_3$		$C_7H_{12}O$	48	15	1,4402	0,850	34,08	34,80	140
$nC_4H_9COCH=CHCH_3$		$C_{10}H_{18}O$	111	15	1,4492	0,841	47,94	49,07	71
$C_6H_5COCH=CHCH_3$		$C_{10}H_{10}O$	101	1	1,5565	1,022	44,23	45,80	206

C. — SYNTHÈSES AU DÉPART DES AMIDES N BISUBSTITUÉS

L'action des magnésiens sur les amides a été étudiée successivement par Busch (³⁰), Maxim (³¹) et Montagne (³²). Les rendements en cétones sont variables, et ne dépassent pas 50 p. 100. Il se forme parallèlement des quantités appréciables d'amine. Plus récemment les organo-lithiens

(²⁹) H. NORMANT et G. MARTIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 429.

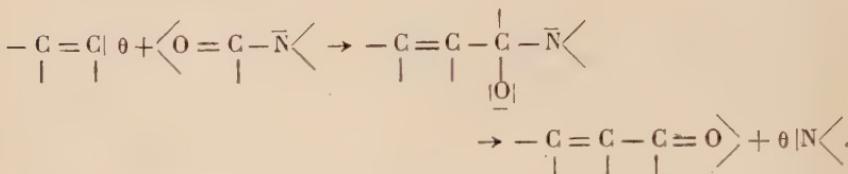
(³⁰) BUSCH et M. FLEISCHMANN, *Ber. chem. Gesell.*, 1910, 43, 2553.

(³¹) N. MAXIM, *Ann. Chim.*, 1928 [10], 9, 55.

(³²) M. MONTAGNE, *Ann. Chim.*, 1930 [10], 13, 42.

furent utilisés avec succès par Suter⁽³³⁾ et Evans⁽³⁴⁾, et dans ce cas les rendements peuvent atteindre 80 p. 100. Il faut également signaler que Bouveault⁽³⁵⁾ obtint des aldéhydes dans de bonnes conditions en opposant des formiamides N bisubstitués aux magnésiens.

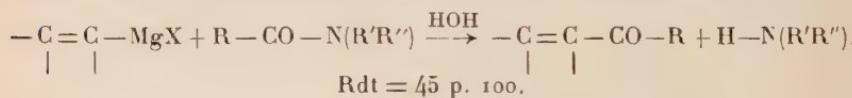
Nous avons constaté que les magnésiens vinyliques avaient un comportement sensiblement analogue ; il ne semble cependant pas qu'il se forme des amines éthyléniques. L'attaque du groupe carbonyle se ferait là encore selon un processus de substitution nucléophile :



Une partie variable du magnésien utilisé se retrouve au cours de la réaction sous forme de l'oléfine qui a servi à préparer le bromure vinylique. Dans ce cas, le carbanion peut fixer un proton, arraché au carbone activé en α du groupe carbonyle ; le caractère basique du THF ne peut que renforcer cette activation qui se produit également au sein de l'éther.

Les amides N bisubstitués, facilement accessibles par action d'un chlorure acide sur une amine secondaire :

$\text{R}-\text{CO}-\text{Cl} + \text{H}-\text{N}(\text{R}'\text{R}'') \xrightarrow{\text{Pyridine}} \text{R}-\text{CO}-\text{N}(\text{R}'\text{R}'')$. Rdt = 85 p. 100 réagissent avec le magnésien vinylique, pour donner après hydrolyse :



Le taux d'acylation, calculé par rapport au chlorure d'acide, est ainsi de 35 p. 100.

Nous avons étudié l'influence de certains facteurs sur l'évolution et le rendement en cétone de la réaction.

Influence de la proportion relative de l'amide (A), par rapport au magnésien (M). — Action de $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHMgBr}$ sur $n\text{C}_3\text{H}_7\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$, à -65°C :

⁽³³⁾ SUTER et A. WESTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 234.

⁽³⁴⁾ E. A. EVANS, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4691.

⁽³⁵⁾ BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, 1904, **31**, 1322.

A/M =	1,5	1	0,66
Rdt =	26 p. 100	42 p. 100	44 p. 100

Influence de la température de la réaction. — Action de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHMgBr}$ sur $n\text{C}_3\text{H}_7\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$.

A/M = 1 $t = -65^\circ\text{C}$ Rdt = 42 p. 100

A/M = 1 $t = -15^\circ\text{C}$ Rdt = 47 »

A/M = 0,5 $t = +35^\circ\text{C}$ Rdt = 48 » + 32 p. 100 d'alcool biéthylénique.

Influence de la structure de l'amide. — $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHMgBr}$; A/M = 1; température $t = -15^\circ\text{C}$.

$n\text{C}_3\text{H}_7\text{CON}(\text{R}'\text{R}'')$			$\text{R} - \text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$			
R'	R''	Rdt	R	Rdt	R	Rdt
C_2H_5	C_2H_5	18 p. 100	CH_3	8 p. 100	C_6H_5	43 p. 100
C_2H_5	C_6H_5	47 »	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	26 »	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	14 »
C_6H_5	C_6H_5	26 »	$n\text{C}_6\text{H}_{13}$	32 »		

Influence de la nature du magnésien ; bilan global de la réaction.

— Action de $-\text{C}=\text{CMgBr}$ sur $n\text{C}_3\text{H}_7\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$; A/M = 1;

$t = -15^\circ\text{C}$:

Magnésien	Cétone	Oléfine	Amine libérée	Amide récupéré
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	47 p. 100	42 p. 100	48 p. 100	49 p. 100
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$	28 »	67 »	30 »	66 »

La quantité d'amine de départ correspond à celle de la cétone formée, et l'oléfine provenant du magnésien qui n'a pas réagi de façon normale est en proportion sensiblement égale à l'amide retrouvé en fin de réaction.

Partie expérimentale.

Matières premières. — Amides N bisubstitués (tableau I-4 a) : elles se préparent avec des rendements excellents, par action d'un chlorure d'acide sur une amine secondaire, selon le procédé que l'on trouvera dans (32).

TABLEAU I-4 a

R	R'	R''	F	E	p	n_D^0	d_4^{20}	
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	50					Ether de pétrole.
nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	92	17	1,4419	0,888		
nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	141	14	1,5151	0,936		
nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	59					Ether de pétrole.
nC ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	119	0,5	1,5021	0,958		
(CH ₃) ₃ C	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	65	Anal. : N p. 100 : Cale. : 6,83 ; Tr. : 6,90 éther de pétrole				
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	58					Ether de pétrole.
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	149	0,5	1,5646	1,069		

Préparation des cétones α -éthyléniques. — Le magnésien est préparé sur 0,2 mole, selon la méthode décrite au chapitre premier; puis il est refroidi à t °C. On ajoute lentement une solution d'amide dans le THF; la condensation dure 3 heures et est suivie d'un repos de 12 heures à température ambiante. On hydrolyse par une solution saturée glacée de NH₄Cl — NH₄OH, et on extrait à l'éther. La couche organique est lavée trois fois par 75 ml d'HCl au tiers. La couche organique neutre est séchée sur Na₂SO₄ et la couche aqueuse acide est neutralisée par KOH diluée, puis extraite à l'éther, la couche organique résultante est séchée sur K₂CO₃. L'oléfine formée peut être récupérée dans un gazomètre et dans la couche organique neutre, puis transformée en dibromé, facilement identifiable.

Voici les cétones obtenues :

TABLEAU I-4 b

Cétone α -éthylénique	E	p	n_D^0	d_4^{20}	R. M.			
					calc.	tr.	DNPH Lit.	
nC ₃ H ₇ COCH = CHCH ₃	C ₇ H ₁₂ O	69	25	1,4389	0,856	34,08	34,50	141 (19)
nC ₃ H ₇ COC(CH ₃) ₂ = C(CH ₃) ₂	C ₉ H ₁₆ O	76	20	1,4620	0,882	43,32	43,65	
(CH ₃) ₃ COCOCH = CHCH ₃	C ₈ H ₁₄ O	83	28	1,4622	0,871	38,70	39,80	101 (19)
nC ₆ H ₁₃ COCH = CHCH ₃	C ₁₀ H ₁₈ O	114	17	1,4509	0,842	47,94	49,15	71
C ₆ H ₅ COCH = CHCH ₃	C ₁₀ H ₁₀ O	82	0,7	1,5572	1,015	44,33	45,40	205 (24)
C ₆ H ₅ CH ₂ COCH = CHCH ₃	C ₁₁ H ₁₂ O	91	0,5	1,4981	0,948	48,95	49,55	(36)

⁽³⁶⁾ DEUX et D. ABRAGAM, *Comptes rendus*, 1939, 208, 2084.

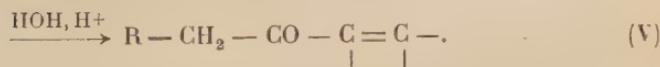
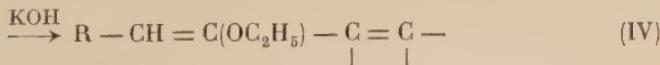
CHAPITRE III

Synthèses au départ des aldéhydes.

Les acylations effectuées directement par les aldéhydes sont assez rares, et ne sont utilisées que dans des cas très particuliers. Telle est la réaction des aldéhydes sur le diazoéthane (³⁷) ou sur les oléfines en présence de peroxydes (³⁸).

Nous avons pu cependant mettre au point deux méthodes d'acylation indirectes en nous adressant, pour l'une aux halogénoéthyliques éthyléniques et aux alcools biéthyléniques pour l'autre. Ces deux types de composés, particulièrement réactifs, sont facilement accessibles au moyen des magnésiens vinyliques.

A. Aldéhydes saturés : halogénoéthyliques éthyléniques. — Les halogénoéthyliques éthyléniques (III), que l'on obtient par action d'un magnésien vinylique sur les éthers oxydes $\alpha\beta$ dihalogénés, ont été préparées pour la première fois par H. Normant (³⁹). Il est possible de leur enlever une molécule d'acide bromhydrique et d'obtenir un éthoxydiène (IV) dont l'hydrolyse ultérieure conduit à la cétone α -éthylénique (V). Le premier stade de cette série de réactions est une chloroéthylation (⁴⁰) :



Au total, tout se passe comme si l'aldéhyde avait acylé directement

(³⁷) J. RAMONCZAI et L. VARGHE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2737.

(³⁸) M. S. KHARASCH, W. H. URRY et B. M. KUDERNA, *J. Org. Chem.*, 1949, **14**, 250.

(³⁹) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 1954, **239**, 1811.

(⁴⁰) LITTERSCHEID, *Ann. der Chem.*, 1898, **316**, 171.

le magnésien vinylique, sans modification de la condensation en carbone.

Dans le cas particulier des halogénoéthyliques vinyliques, il est plus commode de s'adresser à l'oxyde de vinyle et d'éthyle.

Influence du radical R sur le rendement de la réaction. — $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHMgBr}$.

R	Rdt en éthyline	Rdt en cétone
H	70 p. 100	63 p. 100
<i>n</i> C ₃ H ₇	60 "	45 "
<i>n</i> C ₆ H ₁₃	55 "	45 "

Influence du magnésien de départ et de l'halogène de l'éthyline. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCHXCH}_2\text{X} + \text{—C=C—MgBr}$; débromhydratation par KOH glycolique :

	Rdt en éthyline		Rdt en cétone	
	Cl	Br	Cl	Br
CH ₂ =CH—	65 p. 100	58 p. 100	8 p. 100	
CH ₃ CH=CH—	70 "	70 "		63 p. 100
CH ₂ =C(CH ₃)—	50 "	70 "		58 "
CH ₃ C(C ₆ H ₅)=CH—	70 "	70 "		50 "
(CH ₃) ₂ C=CH—	75 "		62 "	60 "

Influence de l'agent de débromhydratation. — $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ — C=C— :

KOH	Rdt en cétone α -éthylénique		
Glycolique.	CH ₃ COCH=CH ₂	8 p. 100	
Tertiobutylique.	CH ₃ COCH=CH ₂	36 "	
Rdt en cétone α -éthylénique			
CH ₃ COCH=CHCH ₃ .	63 p. 100	CH ₃ COCH=C(C ₆ H ₅)CH ₃ .	50 p. 100
CH ₃ COCH=CHCH ₃ .	70 "	CH ₃ COCH=C(C ₆ H ₅)CH ₃	60 "

La potasse tertiobutylique s'avère particulièrement intéressante pour les vinylcétones. Les rendements en cétones à partir des aldéhydes saturés sont de 25 à 45 p. 100.

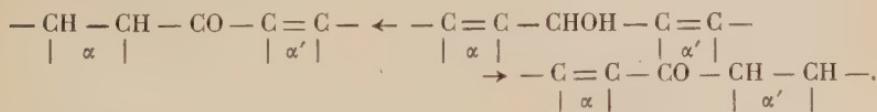
Partie expérimentale.

Nous avons déjà indiqué le mode opératoire détaillé de ce procédé (29), ainsi que les constantes physiques des halogénoéthyliques obtenues. Nous indiquons simplement les cétones préparées :

TABLEAU I-5

Cétone α -éthylénique	E	p	n_D^{20}	d_+^{20}	R. M.		DNPH F°C	Lit.			
					calc.	tr.					
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$.	.	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	79	760	1,4220	0,865	20,22	20,60	146	(²⁰)
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_3$.	.	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	121	760	1,4348	0,858	24,84	25,60	158	(²⁰)
$\text{CH}_3\text{COC(CH}_3)_2=\text{CH}_2$.	.	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	96	760	1,4393	0,853	24,84	25,55	192	(²⁰)
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$.	.	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	124	8	1,5492	1,000	48,95	50,90	175	(²³)
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.	.	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	131	760	1,4458	0,853	29,46	30,65	202	(²⁰)
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$.	.	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	66	22	1,4480	0,842	34,08	35,45	132	(¹⁹)
$n\text{C}_9\text{H}_7\text{COC(CH}_3)_2=\text{CH}_2$.	.	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	46	25	1,4485	0,848	34,08	35,25	149	
$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COCH}=\text{CH}-\text{CH}_3$.	.	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	109	12	1,4479	0,838	47,94	49,12	72	

B. Aldéhydes α -éthyléniques : alcools biéthyléniques. — Lorsque l'on condense un magnésien vinylique avec un ester ou un aldéhyde éthylénique, il se forme dans de bonnes conditions des alcools biéthyléniques (⁴¹). Les alcools secondaires peuvent conduire à des cétones α -éthyléniques si on les distille lentement sur nickel de Raney. Ce type de réaction avait été signalé par R. Paul (⁴²) qui s'était adressé aux alcools α -éthyléniques. Plus récemment, V. Lévy (⁴³) étudia la transposition des alcools allyliques α -alcoylés conduisant aux cétones saturées, et mentionne également un exemple de transposition d'alcool biéthylénique. La réaction qui était univoque dans le cas des alcools monoéthyléniques, ne l'est plus pour les alcools biéthyléniques : la transposition prototropique porte concurremment sur les doubles liaisons en α et α' de la fonction alcool :



Nous avons essayé de déterminer les influences structurales sur la transposition de ces alcools. En accord avec Braude (⁴⁴), nous avons bien constaté la résistance du groupe isobutényle vis-à-vis de la fixation des deux atomes d'hydrogène provenant de la fonction alcool. La sensibilité des divers groupements éthyléniques à cette fixation semble croître dans l'ordre suivant :



(⁴¹) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 1955, **240**, 1111.

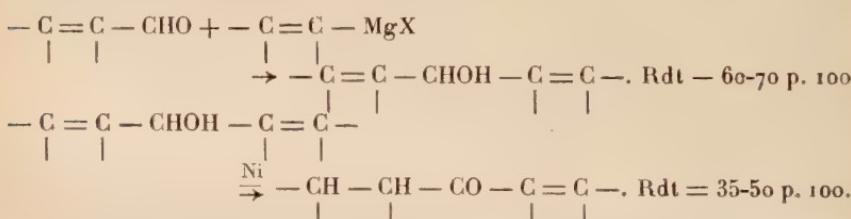
(⁴²) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **8**, 507.

(⁴³) V. LÉVY, *Thèse ingénieur-docteur*, Paris, 1958.

(⁴⁴) E. A. BRAUDE et C. J. TIMMONS, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2007.

Dans (I), les deux méthyles en α de la double liaison, exercent un effet certain d'hyperconjugaison, tendant à stabiliser très fortement la double liaison éthylénique ; cet effet s'oppose donc à la prototropie et la migration du doublet π vers l'oxygène au moment de la fixation primaire du proton est empêchée. Dans (II), l'effet d'hyperconjugaison est exercé par un seul méthyle, et la stabilisation est moins poussée. Dans (IV), le méthyle porté cette fois par le carbone en α de la fonction alcool, influence indifféremment les structures énols ou alcools éthyléniques. Ceci peut justifier les différences de réactivité observées, mais il est délicat de dire pourquoi les composés vinyls (III) s'intercalent entre les groupements propényles et isopropényles. La raison en est peut-être la grande fragilité de ces composés. Le comportement de nos alcools vis-à-vis du nickel est sensiblement analogue à celui des alcools monoéthyléniques vis-à-vis des acides (⁴⁵).

La préparation des alcools biéthyléniques n'offre pas de difficultés particulières. La plupart des composés que nous avons utilisés avaient déjà été décrits par H. Normant et par E. A. Braude (⁴¹ et ⁴⁴) : il est intéressant de constater que les rendements fournis par les magnésiens vinyliques sont de 20 à 40 p. 100 supérieurs à ceux que procurent les lithiens ; ceux-ci ne permettent d'ailleurs pas de préparer des alcools vinyliques dans de bonnes conditions, car si la condensation sur l'acroléine n'est guère meilleure avec les magnésiens qu'avec les lithiens, les halogénures de vinyl magnésium se condensent très bien avec les aldéhydes éthyléniques, tandis qu'on ne sait pas encore préparer les vinyl lithiens, dans des conditions utilisables en synthèse (⁴). Les schémas des réactions sont les suivants :



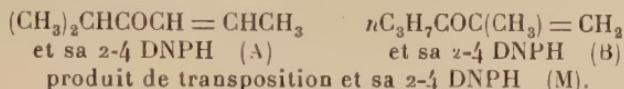
Le taux d'acylation varie pour ce procédé de 20 à 35 p. 100, calculé à partir de l'aldéhyde éthylénique. La méthode n'offre toutefois un intérêt préparatif que dans le cas des alcools symétriques, qui ne fournissent qu'un seul type de cétone.

Nous avons étudié plus particulièrement la transposition prototropique de l'alcool suivant : méthyl-2 hexadiène-1-4 ol-3 ($C_7H_{12}O$), obtenu

(⁴⁵) M. B. GREEN et M. J. HICKINBOTTOM, *J. Chem. Soc.*, 1957, 3262.

(*) Une publication très récente de D. Seyerth (*Chem. Ind.*, 1959, **42**, 402) fait état d'une nouvelle synthèse du vinyl-lithium, au moyen du vinyl-étain.

par action du bromure d'isopropényl magnésium sur le crotonal. Nous avions préparé d'autre part (chap. II) les deux cétones isomères que l'on pourrait attendre de la transposition de cet alcool, ce qui nous a permis d'effectuer certains recouplements nécessaires. Dans l'exposé des résultats, nous adopterons les dénominations suivantes :



Étude des cétones A, B, M. — Constantes physiques et absorption en ultra-violet.

	E	p	n_D^{20}	α_4^{20}	$\lambda_m \text{ Å}$	ϵ
A . . .	61	25	1,4370	0,853	2 260	11 500
B . . .	42	20	1,4455	0,852	2 200	7 100
M . . .	50/58	18	1,4460	0,856	2 250	6 300

L'examen des constantes physiques ne permet pas de tirer une conclusion définitive sur la présence exclusive de A ou de B dans M. Les mesures faites en ultra-violet ne donnent pas de résultats supplémentaires, si ce n'est que M est bien α -éthylénique monosubstituée, et qu'elle est souillée d'alcool biéthylénique. En effet, malgré une rectification soignée, la présence d'alcool est toujours décelable à l'infra-rouge (3350 , 1345 , 1112 cm^{-1}), à côté d'une quantité notable de cétone conjuguée (1665 cm^{-1}). Il est également impossible de tirer d'autres arguments sur la nature des doubles liaisons des cétones isomères, du fait de la présence de l'alcool de départ. Il est enfin à noter qu'un essai de séparation des deux cétones isomères à l'aide d'une colonne à bande tournante n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Étude des 2-4 DNPH des cétones A, B, M. — Nous avons donc éliminé l'alcool de départ, en formant la 2-4 DNPH du mélange. Contrairement à ce que remarque Braude (⁴⁶) avec certains types d'alcools non saturés, les nôtres ne donnent pas de 2-4 DNPH dans les conditions habituelles. Nous n'avons pas cherché à séparer les deux constituants de M par cristallisation fractionnée ou par chromatographie, mais nous nous sommes efforcés d'établir la présence de A et de B dans M. Les 2-4 DNPH ont été recristallisées dans l'éthanol à 95° , et présentent les constantes suivantes : A : F = 140° ; B : F = 150° ; M : F = 111° .

M : Anal. : Calc. p. 100 : C, 53,43; H, 5,52; N, 19,19. — Tr. : C, 53,71; H, 5,72; N, 19,24.

(46) E. A. BRAUDE et W. F. FORBES, J. Chem. Soc., 1951, 1762.

a) L'examen micrographique montre effectivement que M est formé de cristaux, vraisemblablement maclés, de A et de B; remarquons cependant que deux formes cristallines différentes de A et de B peuvent présenter le même aspect.

b) L'absorption ultra-violette confirme la structure conjuguée des cétones formées, mais ne permet pas de décider de la structure des produits obtenus :

	A	B	M
$\lambda \text{ in } \text{\AA}$	—	—	—
ϵ	3 740	3 720	3 720
	25 700	24 300	24 900

c) L'étude des spectres infra-rouges donne des renseignements supplémentaires, mais qui ne peuvent cependant pas être considérés comme des certitudes, du fait de la difficulté d'interprétation des bandes étalées que donnent les spectrographes ordinaires :

	A	B	M
$C=C$ et $C=N \text{ cm}^{-1}$	—	—	—
	1 589	1 589	1 591
	1 622	1 620	1 620
$-CH=CH-$ cm^{-1}	—	962	963
$-C=CH_2$ cm^{-1}	—	1 413	1 415

d) La diffraction des rayons X nous a permis de conclure à un mélange de A et de B dans M. En effet, les distances réticulaires que l'on détermine d'après le cliché de diffraction de M, se retrouvent sans exception, dans les clichés de A ou de B. Cela exclut la possibilité de la présence de deux formes cristallines différentes de A ou de B, dans M, ou encore la présence prépondérante d'une forme stérique de A dans M à l'exclusion de B. Ainsi, M est bien constitué par un mélange de A et de B, sans préjuger de la nature *cis* ou *trans* de A. Les clichés ont été déterminés par la méthode de Seemann-Bohlin par transmission, dans une chambre de 180 mm de circonférence, au moyen d'un montage à double monochromateur (A. J. Rose) (47).

$\lambda CuK\alpha$; température $t = 20^\circ\text{C}$; pression $p = 20 \text{ mm}$; pose 15 heures; distances en \AA (*) :

A) 13,50 — 7,93 — 7,40 — 6,23 — 5,57 — 5,18 — 5,03 — 4,35 — 4,14 — 3,97
 3,94 — 3,81 — 3,71 — 3,69 — 3,54 — 3,42 — 3,32 — 3,23 — 3,14 — 3,11
 2,92 — 2,63 — 2,58 — 2,29 — 2,15 — 2,12 — 2,07 — 2,05 — 1,92 — 1,90

(47) A. J. ROSE et J. BARRAUD, Bull. Soc. fran. Min. Crist., 1955, 78, 449.

(*) Les clichés ont été réalisés par M^{le} Genet, au laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, que nous remercions vivement.

- B) 12,90 — 7,66 — 6,55 — 6,46 — 5,18 — 4,88 — 4,77 — 4,23 — 4,12 — 3,84
 3,71 — 3,67 — 3,51 — 3,43 — 3,20 — 3,15 — 2,76 — 2,58 — 2,52 — 2,48
 2,02 — 1,95.
- M) raies communes à A et M : 13,50 — 7,94 — 7,38 — 5,57 — 4,34 — 3,55
 3,32 — 3,24 — 3,11 — 2,92 — 2,63 — 2,29 — 2,15;
 raies communes à B et M : 12,90 — 7,65 — 4,87 — 4,12 — 3,84 — 3,51
 2,52 — 2,48 — 1,95;
 raies communes à A, B et M : 5,18 — 3,71 — 3,43 — 3,14 — 2,58.

Les raies indiquées se retrouvent dans A ou dans B, en position et en intensité relative. Nous n'avons pas trouvé dans M des raies qui n'appartiennent ni à A, ni à B.

Partie expérimentale.

Matières premières. — Les aldéhydes α éthyléniques suivants ont été utilisés : crotonal, α -méthyl-acroléine, β -méthyl-crotonal et α -éthyl β -propyl-acroléine.

Alcools biéthyléniques. — Le magnésien est préparé sur 0,2 mole, comme il a été indiqué au chapitre premier, puis il est refroidi à -8° environ. On ajoute 50 ml d'éther et on agite énergiquement. On introduit alors lentement un mélange de 0,175 mole d'aldéhyde et de 50 ml d'éther. En 3 heures, tout est ajouté, et on laisse reposer une nuit sous agitation modérée. Le mélange réactionnel est hydrolysé par une solution saturée glacée de NH_4Cl , extrait à l'éther, séché sur neuf parties de Na_2SO_4 et une partie de K_2CO_3 , puis distillé. Nous avons obtenu les alcools suivants, dont les constantes physiques sont rassemblées dans le tableau I-6 a.

TABLEAU I-6 a

Alcool biéthylénique	E	P	n_D^t	d_4^t	R. M.		t_0	Rdt p. 100
					calc.	tr.		
1 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHOHCII}=\text{CHCH}_3$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	69	15 1,4579 0,873 35,12 35,05 18,9					68
2 $\text{CH}_2=\text{CHCHOHCH}=\text{CHCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	66	50 1,4519 0,860 30,50 30,65 18,8					67
3 $\text{CH}_2=\text{CHCHOHC(CH}_3)=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	49	18 1,4509 0,872 30,50 30,25 17,9					62
4 $\text{CH}_2=\text{CHCHOHCII}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	66	17 1,4628 0,864 35,12 35,60 18,0					68
5 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHOHCII}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	53	6 1,4674 0,869 39,74 40,15 10,2					57
6 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHOHC(CH}_3)=\text{CH}_2$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	65	19 1,4586 0,868 35,12 35,25 17,2					63
7 $\text{CH}_2=\text{CHCHOHC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CHC}_3\text{H}_7$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	91	15 1,4638 0,868 48,98 49,00 19,5					69
8 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOHC}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CHC}_3\text{H}_7$	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	67	0,7 1,4660 0,868 53,60 53,60 18,8					72

Anal. : 7) : Calc. p. 100 : C, 77,99 ; H, 11,78. — Tr. : C, 78,30 ; H, 11,70.

8) : Calc. p. 100 : C, 78,64 ; H, 12,00. — Tr. : C, 78,87 ; H, 12,18.

Cétones α -éthyléniques. — 0,1 mole d'alcool pur et 0,05 atome-gramme (2,9 g) de Ni préparé selon Raney sont chauffés très doucement au bain métallique, et le cas échéant sous vide partiel. On conduit la distillation de manière à éviter toute décomposition par surchauffe, et à ne pas engorger la colonne (du type Crismér, longueur 10 cm, écartement des spires 1 cm). La vitesse de distillation est de 1 ml pour 15 minutes environ. Le distillat est ensuite rectifié soigneusement, pour séparer l'alcool non transposé, que l'on peut recycler. Les cétones contiennent cependant toujours une faible quantité d'alcool. Les conditions opératoires et les produits obtenus sont consignés dans le tableau I-6 b.

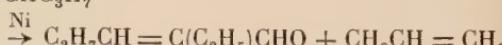
TABLEAU I-6 b

Alcool	Distillation sur Ni			Rectification		Rendements		2-4 DNPH		
	Bain t°	p	E	E	p	One p. 100	One + ol p. 100	F $^{\circ}$	N p. 100	
									calc.	tr.
1	180	750	140/155	57/60	18	22	67	140	19,19	19,25
1	140	220	105/115	54/58	16	34	82	139	Sans dépression	
2	170	760	120/140	38/45	18	44	88	108	20,16	20,24
3	160	760	110/120	34/40	20	56	87	137	20,16	20,13
4	140	200	85/105	52/57	18	40	90	140	19,19	19,16
5	140	150	95/105	71/76	16	29	86	213	18,31	18,41
6	150	200	105/120	50/58	18	49	91	111		
7	180	200	145/150	73/74	16			125	Aldéhyde de départ	
8	150	50	115/120	66/68	12			125	Aldéhyde de départ	

Les rendements de la transposition de ces alcools décroissent lorsque l'on passe du groupe isopropényle au groupe isobutényle, conformément au mécanisme avancé précédemment. Il aurait été intéressant d'étudier le comportement de $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CHOH}$ et de $((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH})_2\text{CHOH}$, qui sont des cas extrêmes de la réaction ; malheureusement, le premier composé se polymérisé très rapidement, et le second se déhydrate spontanément en triène, vraisemblablement conjugué :

$E = 55$; $p = 14$; $n = 1,5235$; $d = 0,797$; $t = 19,5$. R. M. calc. : 42,37; tr. : 47,15.

D'autre part, les alcools substitués en α et β se scindent en aldéhyde et en oléfine, selon le schéma suivant :



remarqué également dans le cas des alcools monoéthyléniques (⁴¹).

Voici les résultats de l'absorption infra-rouge des 2-4 DNPH étudiées :

Vibrations principales	1	2	3	4	5	6
—C=C— et —C=N— cm ⁻¹ .	1 588 1 618	1 590 1 619	1 592 1 618	1 588 1 610	1 598 1 621	1 592 1 620
—C=C— substituée cm ⁻¹ . . .			1 830 1 412 963	1 810 1 408 913	1 830 1 412 905	1 800 1 415 968 963 901

CHAPITRE IV

Étude spectrale des cétones et de leurs 2-4 DNPH.

Au moyen des méthodes que nous venons de décrire, nous avons obtenu plusieurs cétones éthyléniques, diversement substituées et conjuguées. Nous avons étudié systématiquement les absorptions de ces produits et de leurs 2-4 DNPH, en ultra-violet et en infra-rouge, pour préciser et parfois compléter les données de la littérature. Comme il est indispensable que de telles déterminations soient faites sur des substances pures, nous donnons les résultats analytiques des cétones et DNPH dans le tableau I-7.

A. Étude de l'absorption ultra-violette. — Dans le cas des cétones α -éthyléniques, la position de la bande K d'absorption due au chromophore $C=C-C=O$, donne de précieux renseignements sur l'état de conjugaison et sur le nombre et la nature des substitutions de la double liaison éthylénique. Le coefficient d'extinction moléculaire ϵ permet de déterminer l'état de pureté de la forme conjuguée, et complète ainsi les résultats de l'analyse microchimique. Il en est de même pour le chromophore $C=C-C=N$, appartenant à la molécule de la DNPH de la cétone éthylénique ; en outre, la différence des longueurs d'onde maximums λ_m qui existe entre la DNPH et la cétone, peut être considérée comme une grandeur caractéristique de l'état de conjugaison et de substitution de la cétone. Les travaux publiés à ce sujet sont très nombreux ; les plus connus sont ceux de Woodward (⁴⁸), Gillam (⁴⁹), Fieser (⁵⁰) et Braude (⁵¹). Ils contiennent souvent des contradictions, dues à la grande diversité de leurs sources d'informations et de matières premières.

(⁴⁸) R. B. WOODWARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1123.

(⁴⁹) L. K. EVANS et A. E. GILLAM, *J. Chem. Soc.*, 1941, 815.

(⁵⁰) L. F. FIESER, M. FIESER et S. RAJAGOPALAN, *J. Org. Chem.*, 1948, **13**, 800.

(⁵¹) E. A. BRAUDE et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1945, 498.

TABLEAU I-7

Cétone α -éthylénique						2-4 DNPH	
C p. 100			H p. 100			N p. 100	
calc.	tr.		calc.	tr.		calc.	tr.
$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CH}_3$.	.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	71,40	71,62	9,59	9,76
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CH}_3$.	.	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	71,40	70,98	9,59	9,83
$\text{CH}_3\text{COCl}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$.	.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	71,40	70,79	10,92	10,92
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$.	.	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	74,95	74,65	10,92	10,92
$\text{CH}_3\text{COCH} - \text{C}_1\text{H}_2\text{CH}_3$.	.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	71,40	71,41	9,59	9,62
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	73,43	73,05	10,27	10,07
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$	74,95	74,82	10,79	10,88
$i\text{C}_5\text{H}_11\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	74,95	74,78	10,79	10,72
$(\text{CH}_3)_3\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}$	76,13	76,02	11,19	11,23
$n\text{C}_5\text{H}_7\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	$\text{C}_{11,6}\text{H}_{18}\text{O}$	77,87	78,10	11,77	11,80
$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$.	.	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	73,43	73,16	10,27	10,22
$\text{CH}_3\text{COCl}(\text{CH}_3) = \text{CHCH}_3$.	.	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	73,43	73,01	10,27	10,29
$n\text{C}_5\text{H}_7\text{COCl}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3)_2$.	.	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	74,95	74,93	10,79	10,94
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3)_2$.	.	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	77,09	76,97	11,51	11,70
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$.	.	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	76,33	76,22	9,15	9,06
$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$.	.	$\text{C}_11\text{H}_{12}\text{O}$	82,15	82,49	6,90	6,96
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHCH}_3$.	.	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$	86,46	86,39	6,35	6,09
$\text{C}_6\text{H}_6\text{COCH} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$.	.	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	19	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	19	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$
Ar-tuméronate	.	.	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$.	.	.	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOCH} = \text{CHCH}_3$.	.	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$.	.	.	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$
$\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCOCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$.	.	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$.	.	.	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCOCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$.	.	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$	83,77	84,07	7,02	6,55
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCOCH} = \text{CHCH}_3$.	.					

Partie expérimentale.

Les déterminations des longueurs d'onde d'absorption maximum, λ_m , et des coefficients d'extinction moléculaire ϵ ont été réalisées avec un spectrophotomètre Jobin et Yvon dont les échelles de longueurs d'onde et de densités optiques ont été soigneusement étalonnées. Toutes les mesures ont été faites avec de l'éthanol à 95° comme solvant : transmission 55 p. 100 à 2 100 Å. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I-8.

TABLEAU I-8

Type de substit.	Cétone		2-4 DNPH		DNPH-Cétone	
	λ_m Å	ϵ	λ_m Å	ϵ	$\Delta\lambda$	$\Delta\epsilon$
I	o	2 140	2 800	3 680	23 800	I 540 21 000
2	o	2 145	3 200	3 695	24 200	I 550 21 000
3	α	2 195	6 300	3 710	25 600	I 515 19 300
4	α	2 200	7 100	3 720	24 600	I 520 17 500
5	β	2 270	9 700	3 750	23 300	I 480 13 600
6	β	2 270	10 200	3 740	20 800	I 470 10 600
7	β	2 250	11 100	3 745	23 700	I 495 12 600
8	β	2 260	11 500	3 740	25 700	I 480 14 200
9	β	2 280	12 800	3 680	20 400	I 395 7 600
10	β	2 240	13 100	3 735	26 900	I 495 13 800
11	$\beta\beta$	2 375	10 500	3 790	22 800	I 415 12 300
12	$\alpha\beta$	2 395	10 300	3 780	25 000	I 475 15 300
13	$\alpha\beta\beta$	2 460	5 200	3 680	23 100	I 220 17 900
14	$\alpha\beta\beta$	2 440	5 700			
15	$\alpha\beta$	2 390	11 800	3 790	25 800	I 400 14 000
16	$\beta\beta$	2 800	19 200	3 880	29 500	I 080 10 300
17	β	2 450	15 700	3 850	28 100	I 400 12 400
18	$\beta\beta$	2 940	20 900	3 910	32 100	970 II 200
19	$\beta\beta$	2 730	16 100	3 820	27 800	I 090 II 700
20	$\beta\beta$	2 560	15 200	3 800	30 700	I 240 15 500
21	$\beta\beta'\beta'$	2 590	15 000	3 830	31 800	I 240 16 800
22	$\beta\beta\beta'\beta'$	2 660	17 900	3 880	31 100	I 220 13 200
23	$\beta\beta'$	2 850	18 500	3 910	32 900	I 060 14 400

Dans le cas particulier de l'ar-turmérone 19, la bande K de la cétone est très aplatie, et confondue avec la bande B du benzène. L'absorption

de la 2-4 DNPH de 13 est anormale, mais cette anomalie a déjà été constatée (⁵²).

B. Étude de l'absorption infra-rouge. — En opposition aux résultats précédents, qui font apparaître des déplacements importants des bandes d'absorption lorsque le type de substitution de la double liaison varie, les effets bathochromiques ou hypsochromiques de ce genre sont beaucoup moins nets en infra-rouge. Par contre, l'influence de la conjugaison est plus accentuée et nous avons essayé de dégager des résultats cohérents et comparatifs, concernant les deux bandes les plus intenses situées dans le domaine 1 580-1 680 cm⁻¹, et caractéristiques des vibrations de valence des groupes : C=O, C=N, C=C. Les cétones non saturées étudiées présentent d'autres bandes à 1 820, 1 415, 1 295, 960, 820 cm⁻¹ et leurs DNPH à 1 560-1 510, 1 335-1 300, 920-910, 850-835, 740, 720-710 cm⁻¹; leur position n'est pratiquement pas affectée par la conjugaison ou la substitution de la double liaison, et nous ne les avons pas étudiées systématiquement. Certains de nos résultats sont d'ailleurs en accord avec les données, relativement fragmentaires, de la littérature (⁵³).

Partie expérimentale.

Les spectres d'absorption ont été réalisés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer, à double faisceau et comportant un système optique en NaCl.

Les substances liquides ont été étudiées sous une épaisseur de 0,01 mm et les solides, en dispersion dans une huile de paraffine purifiée (Nujol).

Les spectres ont été étalonnés au moyen des bandes d'absorption de la vapeur d'eau situées à 5,881, 6,410, 6,631 μ et de celle du polystyrène à 1 603 cm⁻¹. Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau I-9.

Dans le cas des cétones α -éthyléniques aliphatiques, la position des deux bandes dues à C=O et à C=C, dépend du type de substitution de la double liaison. Les écarts qui existent entre ces deux bandes semblent être constants pour une substitution donnée et en relation avec la symétrie de la molécule. Par contre, les 2-4 DNPH de ces cétones présentent deux bandes principales dont les positions sont indépendantes du type de la double liaison.

(⁵²) R. HEILMANN, G. GAUDEMARIS et K. NOAK, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 992.

(⁵³) R. HEILMANN, G. GAUDEMARIS et P. ARNAUD, *Comptes rendus*, 1955, 240, 1995.

TABLEAU I-9

Type de substit.	Cétone		DNPH	
	C = O	C = C	C = N et C = C	
I	o	I 679	I 619	I 590
2	o	I 681	I 620	I 591
3	α	I 672	I 624	I 591
4	α	I 673	I 625	I 590
5	β	I 670	I 630	I 588
6	β	I 668	I 629	I 589
7	β	I 667	I 629	I 589
8	β	I 668	I 628	I 589
10	β	I 669	I 629	I 590
11	β	I 688	I 619	I 590
12	β	I 670	I 628	I 589
13	βββ	I 680	I 620	I 590
14	αβ	I 678	I 620	
15	αβ	I 658	I 614	I 592
16	ββ	I 675	I 615	I 595
18	ββ	I 680	I 625	I 584
20	ββ'	I 665	I 620	I 585
21	βββ'	I 665	I 617	I 585
22	ββββ'	I 667	I 612	I 595
23	ββ'	I 660	I 592	I 590

Nous venons de voir plusieurs méthodes d'acylation des magnésiens vinyliques au moyen de composés du troisième degré d'oxydation, qui procèdent toutes selon un mécanisme de substitution nucléophile. En comparant les résultats obtenus (rendements de la réaction magnésienne et taux d'acylation), il est possible de classer ces divers réactifs par leur aptitude à donner des cétones α-éthyléniques :

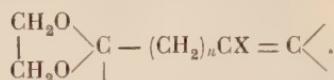
	Anhydrides >	Imino-chlorures >	Amides >	Esters >	Acides
Rendement.	70 p. 100	50 p. 100	45 p. 100	15 p. 100	10 p. 100
Taux d'acylation.	70 "	30 "	35 "	15 "	10 "

A partir des aldéhydes saturés ou éthyléniques les rendements en cétones sont de 30 à 35 p. 100, comparables à ceux que donnent les imino-chlorures et les amides. La structure des produits obtenus par ces différents procédés a été clairement établie au moyen de l'ultra-violet et de l'infra-rouge.

DEUXIÈME PARTIE

Nous avons examiné l'action des halogénures vinyliques sur des métaux autres que Mg, tels que Na et Li au sein du THF et dans d'autres milieux. Les combinaisons organo-métalliques ainsi obtenues ont été transformées en cétones par action des chlorures ou des anhydrides d'acides. Le comportement du sodium et du lithium est différent de celui du magnésium. Tandis que ce dernier donne des dérivés vinyliques, quel que soit le type de l'halogénure de départ, le lithium ne conduit pas toujours à des cétones α -éthyléniques, et le sodium jamais, dans nos conditions expérimentales.

Nous avons également essayé de généraliser l'action du magnésium sur les halogénures vinyliques simples aux dioxolanes bromovinyliques :



Les rendements de cette réaction sont trop faibles pour la rendre applicable en synthèse dans les cas examinés ($n=0$ et 2).

CHAPITRE PREMIER

Action du sodium sur les halogénures vinyliques.

Les dérivés sodés éthyléniques sont connus depuis longtemps et leurs préparations sont très diverses. Par exemple, Morton⁽⁵⁴⁾ a obtenu le vinyl sodium par sodation directe de l'éthylène et on signale également la formation d'organométalliques vinyliques par action du sodium et du potassium sur le chlorure vinyle⁽⁵⁵⁾. Cependant les résultats de la littérature sont souvent contradictoires (*).

Nous avons constaté qu'en aucun cas il se formait une cétone α -éthylénique par action d'un chlorure ou d'un anhydride d'acide sur le mélange résultant de l'attaque par le sodium d'un halogénure vinylique. Il ne semble donc pas qu'un dérivé vinylique sodé — C = C — Na

⁽⁵⁴⁾ A. A. MORTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3785.

⁽⁵⁵⁾ R. G. ANDERSON, M. B. SILVERMANN et D. M. RITTER, *J. Org. Chem.*, 1958, **5**, 750.

(*) Une bibliographie complète sur la préparation et les propriétés des organosodiques a été récemment publiée par J. F. NOBIS, *Chem. Rev.*, 1957, **57**, 867.

se fasse normalement et cela, quel que soit le solvant (éther ou THF). La température, l'état de division du métal, l'ordre d'introduction du réactif antagoniste ou même sa nature (chlorure ou anhydride) ne changent que les rendements. Seule la structure de l'halogénure vinylique oriente la réaction dans un sens bien déterminé. Nous avons ainsi étudié divers bromures, dont la double liaison est plus ou moins substituée.

A. Halogénures vinyliques non substitués : $\text{CH}_2 = \text{CHBr}$. — Il ne nous a pas été possible dans ce cas d'obtenir autre chose qu'un départ de gaz, que nous n'avons pas identifié ; il ne se forme généralement pas de cétone éthylénique ni acétylénique par action ultérieure d'un chlorure d'acide, en opérant au reflux de l'éther. Toutefois, il semblerait qu'un dérivé organo-sodique se fasse effectivement dans le THF à -10°C ; on obtient une cétone, mais en très faible quantité. Celle-ci est impure et contient une nette proportion d'acétylénique.

B. Halogénures vinyliques α ou β -monosubstitués : $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHBr}$ et $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}$. — Nous avons obtenu toute une série de cétones α -acétyléniques, en opposant divers chlorures d'acides au dérivé sodé formé intermédiairement. L'étude de différents facteurs qui influencent la formation de la pentyne-3 one-2 à partir du bromo-1 propène, nous a permis de dégager certains résultats. Les rendements indiqués en cétone acétylénique sont calculés à partir du bromure vinylique utilisé.

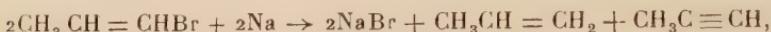
Influence de la température : dans l'éther, condensation à -8°C :

Attaque du bromure par Na	Condensation	
	avec CH_3COCl	avec $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
$t = -65^\circ\text{C}$	—	Rdt = 0 p. 100
$t = -10^\circ\text{C}$	Rdt = 13 p. 100	Rdt = 15 »
$t = +35^\circ\text{C}$	Rdt = 32 »	Rdt = 35 »

La température à laquelle la condensation est effectuée n'a pas d'influence sur le rendement de la réaction, toutes choses égales par ailleurs. Le remplacement de l'éther par le THF n'améliore pas les rendements, qui semblent être, au contraire, légèrement diminués.

Influence de la dispersion du sodium : les rendements ne sont pas changés selon que l'on utilise du sodium moyennement fin (diamètre = 0,2 mm), ou très fin (diamètre = 0,01 mm) (les dimensions des grains de Na ont été déterminées par micrographie cristalline). La durée d'initiation de la réaction est considérablement réduite et l'attaque se produit d'elle-même, sans qu'il soit nécessaire d'activer le sodium par de l'alcool isopropylique ; il en est de même lorsque la sodation est réalisée au moyen du butyl-sodium.

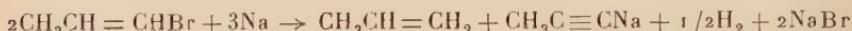
Quelles que soient les conditions opératoires, et en particulier la nature de l'agent acylant, le rendement en cétone acétylénique ne dépasse jamais 50 p. 100; ceci semble indiquer que la moitié seulement du bromure vinylique est transformée en acétylénique. Par ailleurs, la réaction est accompagnée d'un dégagement gazeux d'environ 0,15 mole pour 0,2 mole d'halogénure utilisé. Les réactions suivantes rendent compte de ce fait :



le propyne ainsi formé réagit aussitôt avec le sodium, qui est en excès, pour donner un acétylénique sodé, avec départ d'hydrogène :



soit globalement :



Caractérisation des produits obtenus. — **ACÉTYLÉNIQUE** : la cétone α -acétylénique et sa 2-4 DNPH ont leurs constantes physiques en bon accord avec les données de la littérature (⁵⁶). Le spectre infra-rouge montre la présence de $-\text{CO}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$.

PROPÈNE : les gaz sont dirigés dans une solution de brome dans CCl_4 . Après lavage et distillation, on obtient environ 16 à 18 g de dibromopropane, ce qui correspond sensiblement à 0,1 mole.

HYDROGÈNE : les gaz, non retenus par les laveurs à brome (1 litre environ), sont introduits dans un tube de Geissler et soumis à une décharge électrique. Le spectre de raies ainsi émis est étudié par comparaison avec les spectres fournis par une lampe à vapeur de mercure et à vapeur de cadmium. Nous avons retrouvé toutes les raies visibles de la série de Balmer :

Raie : rouge ($6\ 564\text{ \AA}$) $H\alpha$, bleue ($4\ 862\text{ \AA}$) $H\beta$, indigo ($4\ 342\text{ \AA}$) $H\gamma$, violette ($4\ 098\text{ \AA}$) $H\delta$. Quelques raies de l'azote ($4\ 272, 4\ 204, 4\ 000\text{ \AA}$) sont également décelables (*).

Le comportement du bromo-1 propène est analogue à celui du bromo-1 heptène-1, observé par Kirrmann (⁵⁷); il en est de même pour le bromo-2 propène, qui conduit également à la pentyne-3 one-2.

(⁵⁶) I. HEILBRON, E. R. H. JONES et F. SONDEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1949, 604.

(*) Les spectres d'émission ont été réalisés au laboratoire de Spectroscopie de l'E. N. S. C. P., par MM^{mes} Brouty et Zarembowitch, que nous remercions vivement.

(⁵⁷) A. KIRRMANN, *Comptes rendus*, **181**, 671.

C. Halogénures vinyliques $\beta\beta$ -disubstitués : $(CH_3)_2C=CHBr$. — Dans ce cas nous avons uniquement observé la duplication de l'halogénure en diène. Ces résultats sont connus depuis longtemps (⁵⁸) et la substitution du THF à l'éther ne change rien au résultat ; le diène obtenu n'est pas conjugué, mais comporterait deux doubles liaisons méthyléniques.

Partie expérimentale.

Préparation du sodium divisé. — 0,3 atome-gramme (6,9 g) de Na est pulvérisé dans 100 ml de toluène bouillant au moyen d'un vibromixeur ou d'un agitateur tournant à 7000 tours/minute environ. On laisse refroidir, décante le toluène sous azote, rince trois fois par 20 ml de solvant choisi (éther ou THF), puis on ajoute 50 ml de ce solvant.

Préparation de l'organo-sodique et condensation. — Dans le ballon à trois tubulures contenant le sodium, et muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de Mariotte, on introduit lentement 0,2 mole de bromure et 50 ml de solvant. Le contenu du ballon devient violet noir et s'échauffe jusqu'au reflux du solvant ; si la réaction est lente à s'initier, on peut l'activer par quelques gouttes d'alcool isopropylique. En 2 heures tout est introduit et on agite encore 1 heure. On refroidit alors le mélange réactionnel à $-8^\circ C$ et on introduit 0,1 mole du réactif acyclant, dilué dans son volume de solvant. On abandonne 10 à 12 heures puis on hydrolyse, avec précaution, par 100 ml d'eau glacée. Après neutralisation au bicarbonate de sodium à 10 p. 100, on extrait à l'éther et sèche sur Na_2SO_4 et distille.

Nous avons obtenu plusieurs cétones, dont voici les constantes :

TABLEAU II-1a

R — CO — C ≡ C — CH ₃						R. M.	-2-4 DNPH		
R	E	p	n_D^{20}	d_i^{20}	calc.	tr.	F	N. p. 100	Lit.
							calc.	tr.	
CH ₃ . . .	C ₅ H ₈ O	1	131	760,1,4335	0,905	23,31	23,66	150,21,38	21,53
C ₂ H ₅ . . .	C ₆ H ₈ O	2	50	11,1,4400	0,900	27,93	28,52	143,20,29	20,32
<i>n</i> C ₃ H ₇ . . .	C ₇ H ₁₀ O	3	72	20,1,4480	0,892	32,55	32,98	124,19,29	19,14
<i>n</i> C ₆ H ₁₃ . . .	C ₁₀ H ₁₆	4	110	12,1,4600	0,881	46,41	46,82	58,16,86	16,74
C ₆ H ₅ . . .	C ₁₀ H ₈ OO	5	133	12,1,5680	1,090	42,80	43,20	242,17,28	17,28

(⁵⁸) Ch. PRÉVOST, *Comptes rendus*, **184**, 1460.

Les principaux résultats du dépouillement des spectres ultra-violets et infra-rouges de ces cétones et DNPH sont rassemblés dans le tableau II-1 b.

TABLEAU II-1 b

	Ultra-violet				Infra-rouge cm^{-1}								
	Cétones		DNPH		$\Delta\lambda$	Cétones				DNPH			
	$\lambda \text{\AA}$	ϵ	$\lambda \text{\AA}$	ϵ		$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$-\text{CO}-$	$-\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$-\text{CO}-$	$-\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C}$
1	2 300	5 600	3 660	27 300	I 360	2 233	I 724	I 680	2 200	I 610	I 588		
2	2 330	5 200	3 650	25 500	I 320	2 237	I 722	I 678	2 205	I 613	I 583		
3	2 360	5 800	3 660	24 600	I 300	2 230	I 720	I 682	2 200	I 614	I 583		
4	2 340	6 900	3 670	23 800	I 330	2 235	I 718	I 678	2 195	I 615	I 582		
5	2 175	5 600	2 260	28 600		2 210	I 725	I 669	2 190	I 608	I 578		
	2 650	I 3 600	3 850	29 100	I 200								

CHAPITRE II

Action du lithium sur les halogénures vinyliques.

En ce qui concerne l'action du lithium sur les halogénures vinyliques, les données de la littérature sont plutôt contradictoires. Si la plupart des auteurs signalent la présence simultanée de composés acétyléniques et éthyléniques, ils ne précisent pas l'influence de la structure de l'halogénure, qui n'a pas fait l'objet d'une étude spéciale. Lorsque l'on prépare le magnésien du bromo-1 propène au sein de l'éther (⁵), on constate la formation de 20 p. 100 environ d'acétylénique dans les produits de la condensation. Braude (⁵⁹) a signalé les mêmes résultats dans le cas du *cis* propényl-lithium. L'influence des isomères stériques du bromo-1 propène sur la formation du propynyl-lithium a d'ailleurs été plus spécialement étudiée par Cristol (⁶⁰). D'autres auteurs ont également observé cette dismutation (⁶¹) (⁶²) (⁶³), qui se rapporte exclusivement à des bromures du type — CH=CHBr, en invoquant des mécanismes ioniques ou radicaliques. Par contre, Nesmeyanov (⁶⁴)

(⁵⁹) E. A. BRAUDE et J. A. COLES, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2078.

(⁶⁰) S. J. CRISTOL, J. W. RAGSDALE et J. S. MECK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 810.

(⁶¹) G. WITTIG, *Ber.*, 1941, **74**, 1474.

(⁶²) G. F. WRIGHT, *J. Org. Chem.*, 1936, **1**, 457.

(⁶³) H. GILMAN, W. LANGHAM et F. W. MOORE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2327.

(⁶⁴) A. N. NESMEYANOV et coll., *Dok. Akad. Nauk*, 1958 [4], **119**, 712.

ne semble pas avoir constaté un tel comportement. Une publication récente (⁶⁵) signale que le lithium en copeaux, à —80°C, donne 80 à 90 p. 100 de dérivé vinylique et 10 à 20 p. 100 d'acétylénique. Au contraire, avec le butyl-lithium on obtient le composé acétylénique de façon exclusive. Cette remarque confirme l'observation de Wittig (⁶¹) à propos de l'action du phényl-lithium sur l' ω -chlorostyrène.

Nous avons fait des remarques analogues dans le cas des bromures —CH=CHBr. Il est très difficile d'éviter la formation du dérivé acétylénique ; dans tous les cas nous avons obtenu la pentyne-3 one-2, à partir du bromo-1 propène et de l'anhydride acétique. Les constantes de cette céto-ne et de sa 2-4 DNPH, leurs spectres ultra-violets et infrarouges sont identiques à ceux du produit obtenu par action du sodium sur ce même bromopropène, et acylation ultérieure. La carbonatation de l'organo-lithien nous a donné de l'acide tétrolique, que nous avons caractérisé par son ester *p*.bromophénacylé $C_{12}H_9O_3Br$ ($F = 120$; Br, calc. p. 100 : 28,43 ; tr. : 28,63) dont le spectre infra-rouge présente une bande acétylénique intense à $2\ 228\ cm^{-1}$. Avec le bromo-2 propène, on constate des réactions semblables à cela près que les rendements en cétones α -acétyléniques n'atteignent que 30 p. 100 contre 40 p. 100 avec le bromo-1 propène. Des essais effectués dans les mêmes conditions, mais en remplaçant l'éther par du THF, n'ont pas abouti à la formation de cétones éthyléniques, en quantité décelable. Les diverses fractions obtenues, conduisent toutes à la même 2-4 DNPH, qui est celle de la pentyne-3 one-2.

Si l'utilisation du lithium comme intermédiaire d'acylation échoue dans notre cas avec les bromures β ou α -substitués, il est possible d'obtenir un organo-lithien éthylénique avec les halogénures $\beta\beta$ et $\alpha\beta\beta$ bi et trisubstitués. Braude (³) a préparé quelques cétones à partir de l'isobutényl-lithium, qu'il condensait avec des sels de lithium d'acides carboxyliques. Nous avons préféré utiliser des anhydrides d'acides, qui donnent des rendements comparables (40 à 45 p. 100). Il faut remarquer que les rendements sont toujours inférieurs à 50 p. 100, par suite d'une réaction de duplication et non de dismutation.

Partie expérimentale.

Préparation du lithium divisé. — La pulvérisation du lithium se fait de la même manière que pour le sodium, en remplaçant le toluène par du kérósène sec. Il y a avantage à opérer sous argon. On rince enfin plusieurs fois avec le solvant choisi pour la réaction.

Préparation de l'organo-lithien et condensation. — A 0,2 atome-gramme (1,40 g) de lithium pulvérisé et conservé dans 100 ml de sol-

(⁶⁵) D. Y. CURTIN et J. W. CRUMP, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1923.

vant, on ajoute 0,1 mole de l'halogénure vinylique, dilué dans 50 ml de solvant. La réaction est très vive et immédiate. Le contenu du ballon devient rouge brun. L'addition dure 1 heure ; on chauffe à reflux pendant 1 heure, et on observe un précipité blanc de LiBr. On transvase le lithien dans une ampoule et on l'introduit lentement dans une solution de 0,2 mole d'anhydride d'acide et de 50 ml de solvant, refroidie à -8°C . L'agitation est énergique pendant toute l'introduction ; on abandonne 2 heures à -8°C , puis on laisse revenir à température ambiante. Le contenu du ballon est décomposé par 100 ml d'eau, neutralisé par une solution à 10 p. 100 de bicarbonate de sodium, extrait à l'éther et séché sur Na_2SO_4 .

Nous avons obtenu les produits suivants :

TABLEAU II-2 a

Cétones	E	p	n_D^{20}	d_4^{20}	R. M.		2-4 DNPH		N p. 100		
					calc.	tr.	F				
							calc.	tr.			
$\text{CH}_3\text{COC} \equiv \text{CCH}_3$	1	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	130	760	1,4344	0,907	23,31	23,60	150	21,38	21,27
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{COC} \equiv \text{CCH}_3$	2	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	68	15	1,4472	0,891	32,55	32,95	124	sans dépr.	
$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	3	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	129	760	1,4452	0,860	29,46	30,45	203	20,14	20,29
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	4	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	57	20	1,4494	0,870	34,08	34,05	129	19,17	18,94

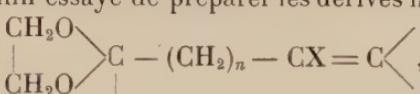
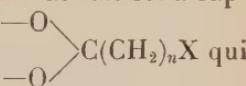
Les principales bandes d'absorption ultra-violette et infra-rouge de ces cétones et DNPH sont rassemblées dans le tableau II-2 b.

TABLEAU II-2 b

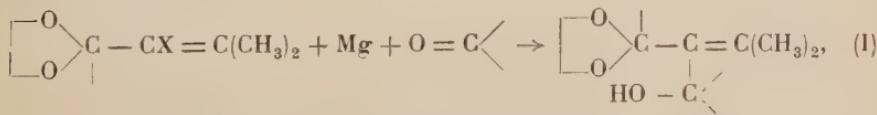
Ultra-violet (\AA)						Infra-rouge (cm^{-1})						
Cétones		DNPH				$\Delta\lambda$	Cétones		DNPH			
λm	ϵ	λm	ϵ									
1 2 290	5 600	3 660	25 800	1 370	2 235	1 723	1 679	2 200	1 613	1 589		
2 2 340	6 500	3 650	23 500	1 310	2 231	1 725	1 678	2 198	1 615	1 584		
3 2 380	10 100	3 780	23 200	1 400		1 689	1 620					
4 2 470	7 100	3 680	25 000	1 210		1 675	1 618					

CHAPITRE III

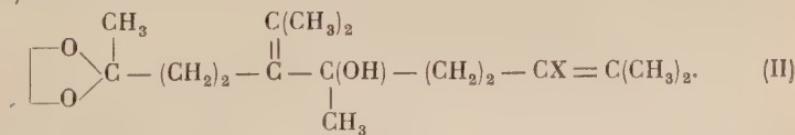
**Action du magnésium
sur les dioxolanes halogéno-vinyliques.**

Nous avons enfin essayé de préparer les dérivés magnésiens de dioxolanes du type : , ce qui nous aurait permis d'introduire, dans une autre molécule, un groupe carbonyle et un groupe éthylénique. Mais, dans les deux cas que nous avons étudiés, $n = 0$ et $n = 2$, la réaction normale ne se fait pas. Ce fait est à rapprocher du comportement des dioxolanes saturés  qui ne donnent de magnésiens que pour $n > 2$ ⁽⁶⁶⁾ (⁶⁷), et des éthers halogénés $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ qui exigent $n \geq 3$. Toutefois, en opérant selon la technique de Reformatsky, on peut faire réagir les composés $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2\text{X}$ ⁽⁶⁸⁾ et $\text{RCOCHX}-$ ⁽⁶⁹⁾ sur un dérivé carbonylé par l'intermédiaire de Mg.

En série vinylique, le comportement des cétals halogénés rappelle celui des halogénocétones ; en effet, pour $n = 0$, nous avons pu isoler les cétoles attendus :



tandis que pour $n = 2$, il se forme principalement le produit de structure (II) :



Les dioxolanes halogéno-vinyliques se préparent facilement selon les procédés classiques d'halogénéation de cétones éthyléniques, suivie de débromhydratation ou de déchlorhydratation⁽⁷⁰⁾ (⁷¹) (⁷²). Avec les céto-

⁽⁶⁶⁾ H. O. HOUSE et J. W. BLAKER, *J. Org. Chem.*, 1958 [3], **23**, 334.

⁽⁶⁷⁾ H. SCHINZ et L. WILLIMANN, *Helv. Chim. Act.*, 1949, **32**, 2151.

⁽⁶⁸⁾ H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 463.

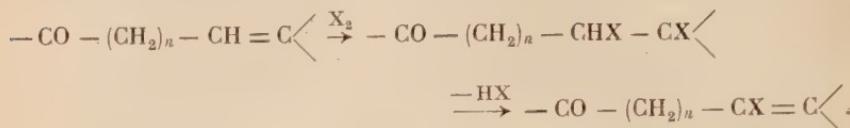
⁽⁶⁹⁾ J. COLONGE et J. GRENET, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1304.

⁽⁷⁰⁾ H. PAULY et H. LIECK, *Ber.*, 1900, **33**, 501.

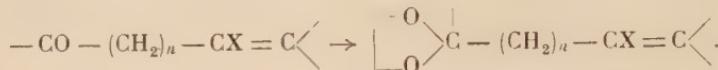
⁽⁷¹⁾ Ch. DUFRAISSE et H. MOUREU, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, **41**, 457 et 850.

⁽⁷²⁾ J. DOUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 1594.

nes que nous avons choisies, il n'y a pas d'ambiguïté sur la position de l'atome d'halogène restant :



Il est possible d'acétyler la fonction carbonyle, avant ou après l'halogénéation :



Nous avons choisi deux cétones éthyléniques, l'oxyde de mésityle ($n = 0$) et la méthyl-2 heptène-2 one-6 ($n = 2$), qui nous ont donné divers cétals halogénés, dont les dérivés bromés seulement se sont révélés suffisamment réactifs pour être utilisables :

Réactifs	Produits récupérés		Produits obtenus	
	Cétal	Cétone	Cétal alcool	Cétol
Cétal chloré	36 p. 100	32 p. 100	7 p. 100	—
Cétal bromé	28 "	31 "	14 "	8 p. 100
Isobutanal				
Isobutanal				

Ces rendements sont calculés à partir du cétal de départ et correspondent à une attaque quasi totale (supérieure à 95 p. 100) du magnésium utilisé. On retrouve également un produit blanc ($F=80$) que l'analyse révèle être un polymère de l'isobutanal, vraisemblablement l'aldol $C_8H_{16}O_2$.

Si l'on essaye le test de Gilman selon le procédé classique, le résultat est négatif ; cependant, en le réalisant à la manière d'une condensation de Reformatsky (cétone de Mischler + Mg + cétal bromovinylique) on observe une coloration bleu-vert intense, indication d'une réaction positive. Il se forme pourtant une forme tautomère du magnésien normal, qui ne réagit pas avec la cétone de Mischler, car pour $n = 0$, on observe une disparition notable du magnésium et par hydrolyse ultérieure, on retrouve une quantité non négligeable (15 p. 100) d'oxyde de mésityle.

La déshydratation du cétol éthylénique peut se faire au moyen de l'acide phosphorique ou formique ; cette méthode a l'avantage de désacétaler en même temps l'acétal-alcool qui aurait résisté à l'hydrolyse acide. Nous avons obtenu la diénone avec un rendement de 35 p. 100 à

partir du cérol, ce qui donne un taux de transformation : cétone bromo-vinylique-diénone, de 10 p. 100 ; il faut également tenir compte des 60 p. 100 de produit de départ que l'on récupère.

Des essais de condensation avec d'autres composés carbonylés tels que l'acétone ne nous ont pas fourni de produits définis.

Partie expérimentale.

Matières premières. — Cétals halogéno-vinyliques.

a) Les cétals vinyliques sont préparés selon la méthode de distillation azotropique de Salmi⁽⁷³⁾.

b) Les cétals ainsi obtenus sont traités par le brome ou le chlore, au sein de l'éther à -8° C. Les dihalogénés sont ensuite introduits dans une solution éthanolique de potasse à basse température, selon le procédé de Doeuvre⁽⁷²⁾.

Nous avons obtenu les produits suivants :

TABLEAU II-3 a. — *Cétones halogéno-éthyléniques.*

Cétones $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CX} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$								2-4 DNPH			
n	X	E	p	n_D^t	t	d_4^t	R. M.	F		N. p. 100	Br p. 100
								calc.	tr.		
○ Cl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$	49	15	1,4689	19,8	1,066	34,32	34,65	127		
○ Br	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}$	60	13	1,4949	20,5	1,371	37,22	37,65	130	15,68	15,52
2 Br	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OBr}$	96	9	1,4918	20,0	1,273	46,46	46,60	120	14,55	14,54
										20,75	20,76

TABLEAU II-3 b. — *Cétals cycliques.*

n	X	E	p	n_D^t	t	d_4^t	R. M.	C p. 100		H p. 100	Br p. 100
								calc.	tr.		
○ C	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$	81	15	1,4660	20,1	1,089	44,63	44,85			
○ Br	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$	94	14	1,4934	22,2	1,350	47,53	47,60	43,47	13,90	5,92
2 Br	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$	84	0,6	1,4903	17,9	1,261	56,77	57,00	48,23	48,56	6,88
										6,93	32,09
										31,10	

⁽⁷³⁾ E. J. SALMI, Ber., 1938, 71, 1803.

Condensation avec l'isobutyraldéhyde. — 0,1 mole de céetal halogéné et 0,11 mole d'isobutanal pur sont dilués dans 50 ml de THF. Dans un ballon à trois tubulures, on introduit 0,1 atome-gramme (2,4 g) de magnésium et 25 ml de THF, avec quelques cristaux de HgCl_2 . On verse 5 ml du mélange initial et on chauffe doucement pour amorcer la réaction, qui s'entretient d'elle-même, par addition lente du reste du mélange. En 2 heures tout est introduit et on chauffe encore 2 heures au reflux du THF. Il ne reste plus de magnésium (moins de 5 p. 100). On hydrolyse après refroidissement, par 200 ml d'acide sulfurique glacé à 5 p. 100, et on laisse revenir à température ambiante sous agitation. On extrait à l'éther et sèche sur Na_2SO_4 . Les fractions contenant le *cétol* attendu sont déshydratées par distillation avec HCOOH .

Nous avons obtenu les produits suivants :

a) $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. E = 83/14; $n_D^t=1,5062/20$; $d_4^t=0,931$. R. M. calc. : 47,47; tr. : 48,50.

b) $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)_2)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ E = 113/13; $n_D^t=1,4827/19$; $d_4^t=0,978$. R. M. calc. : 49,46; tr. : 49,65.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,51; H, 10,58. — Tr. : C, 70,41; H, 10,05.

c) Composé I; $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$. E = 145/14; $n_D^t=1,4717/20$; $d_4^t=1,002$. R. M. calc. : 59,77; tr. : 59,90.

d) Composé II; $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{B}^+$. E = 125/0,1.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 60,44; H, 8,19; Br, 22,39. — Tr. : C, 59,98; H, 8,41; Br, 21,52.

En résumé, la différence de comportement des halogénures vinyliques vis-à-vis du sodium et du lithium s'établit ainsi :

les bromures α ou β substitués donnent, avec Na et Li, principalement une réaction de dismutation avec formation d'oléfines et de dérivés organo-métalliques acéténiques.

Au contraire, les bromures $\beta\beta$ disubstitués ne donnent un organométallique éthylénique qu'avec Li, et quel que soit le métal, une réaction de duplication prépondérante avec Na.

Ces deux métaux ne peuvent donc prétendre remplacer le magnésium comme intermédiaire d'acylation des bromures vinyliques par les chlorures et anhydrides d'acides.

Les acétals α -halogéno-vinyliques se comportent comme leurs homologues saturés; il est d'ailleurs probable que pour $n > 2$ on aurait un magnésien normal.

TROISIÈME PARTIE

Dans les divers modes de préparation de cétones α -éthyléniques décrits dans la première partie, la liaison double carbone-carbone était apportée par un magnésien vinylique.

Nous avons pensé qu'il serait possible d'arriver au même but en faisant réagir un composé organo-métallique saturé sur un composé de structure : $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$ où la réactivité du $-\text{CO}-$ est susceptible d'être transmise en β par l'intermédiaire du groupe vinylique.

Les structures résonnantes :



permettent ainsi des additions 1-2 ou 1-4 de l'organo-métallique. La nature de la fonction X portée en β et celle du composé métallique RM conditionnent le sens de l'addition. Si X est un halogène, cas des chlorovinyl cétones étudiées par M. Julia (23) et M=MgX, l'addition 1-2 est prépondérante et conduit à des carbinols éthyléniques β chlorés. Mais si l'on oppose ces β -chlorovinyl cétones à des organo-cadmiens, il est alors possible de substituer sélectivement un radical aliphatique ou aromatique à l'atome de chlore, ce qui constitue une méthode rapide et commode de préparation de cétones α -éthyléniques.

Nous avons également appliqué ce procédé aux cadmiens vinyliques, ce qui nous a permis d'édifier des systèmes biéthyléniques conjugués. Un recouplement précieux des produits obtenus nous a été fourni par l'extension de la réaction de Krapiwin-Darzens (74) (75) aux β -chlorovinyl cétones, quoique dans ce cas les rendements ne soient pas aussi satisfaisants.

CHAPITRE PREMIER

Synthèses au départ des organo-cadmiens.

A. Synthèse de cétones α -éthyléniques. — En général les magnésiens ne sont pas utilisables lorsque l'on désire effectuer la synthèse de cétones saturées par condensation avec un chlorure d'acide. Mais dans

(74) S. G. KRAPIWIN, *Chem. Zent.*, 1910, 1, 1335.

(75) G. DARZENS, *Comptes rendus*, 1910, 150, 707.

ce cas les organo-cadmiens sont les réactifs de choix, car leur attaque est sélective et ne s'exerce qu'aux dépens de l'atome de chlore, selon un processus de substitution nucléophile :

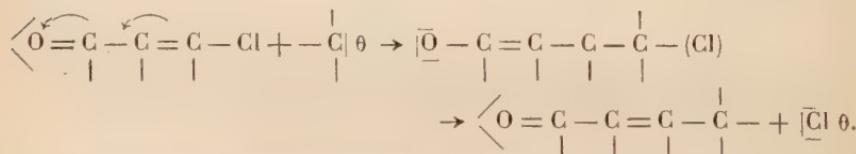


Ils ont en outre l'avantage d'être de manipulation plus aisée que les organo-zinciques, CdCl_2 étant peu hygroscopique, ce qui explique leur large diffusion (76). Ils se préparent très facilement par action du chlorure de cadmium anhydre sur un magnésien, selon la technique mise au point par Cason (77), que nous avons légèrement modifiée. La disparition du magnésien dans le milieu réactionnel est vérifiée au moyen du test de Gilman.

Connues également depuis une vingtaine d'années (78), les β -chlorovinyl cétones ont suscité de nombreuses recherches ; la présence de trois fonctions différentes dans une même molécule permet des synthèses variées (*). Elles se préparent facilement à partir du chlorure de vinyle ou de l'acétylène, en présence de AlCl_3 . Nous avons préféré ce second procédé, décrit par M. Julia (79), dans le cas des β -chlorovinyl cétones aliphatiques. Les cétones chlorées aromatiques sont accessibles selon la méthode de Nesmeyanow et coll. (79). Le schéma de ces réactions est alors :



Les β -chlorovinyl cétones s'obtiennent ainsi avec des rendements de l'ordre de 70 à 80 p. 100, à l'exception toutefois de $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCl}$, rendement : 50 p. 100. La polarisation fortement positive de l'atome de carbone lié à l'atome de chlore explique sa substitution nucléophile dans ces composés par le carbanion $-\text{C}|\theta$:



(*) Une revue intéressante de leurs applications a été donnée par N. K. Kotschekow, *Chemi. Techn.* (Berlin), 1955, **9**, 518.

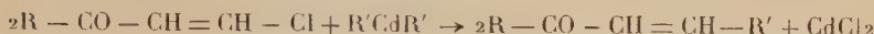
(76) D. A. SCHIRLEY, *Organic Reactions*, 1954, **8**, 28.

(77) J. CASON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1106.

(78) A. CORNILLOT et R. ALQUIER, *Comptes rendus*, 1935, **201**, 637.

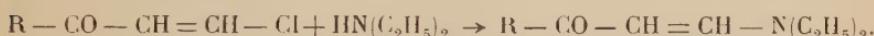
(79) A. N. NESMEYANOW, N. K. KOTSCHETKOW et N. K. RYBINSKAYA, *C. R. Acad. Sc. URSS*, 1954, 741.

L'équation de la réaction est alors :



le rendement de ce stade est de 45 à 60 p. 100, ce qui donne un rendement final de 35 à 50 p. 100, compté sur le chlorure d'acide mis en œuvre. En réalité, il est nécessaire d'utiliser un excès de l'organo-métallique, sinon les rendements se trouvent très sensiblement diminués. Il suffit pratiquement de prendre 0,4 mole de magnésien pour 0,25 mole de chlorure de cadmium, et 0,2 mole de chlorovinyl cétone.

Lorsque $R' = CH_3$ ou C_2H_5 , le faible écart des points d'ébullition de la chloro-cétone et de la cétone α -éthylénique formée, ne permet pas une séparation efficace par distillation. Mais si l'on traite le mélange de cétones obtenu par la diéthylamine à 50 p. 100 dans l'eau, il se forme une aminocétone éthylénique, et la séparation ne présente plus de difficultés :



Nous avons également vérifié l'absence d'aldéhydes dans les cétones ainsi préparées, par l'examen de leurs spectres infra-rouges. Il reste cependant un résidu important non distillable, mais l'on récupère la majeure partie de la chlorocétone qui n'a pas réagi.

Par condensation du di-*n*-hexyl-cadmium sur la méthyl β -chlorovinyl cétone, nous avons obtenu deux produits qui semblent être les isomères *cis* et *trans* de la décène-3 one-2.

Partie expérimentale.

Matières premières. — a) β -chlorovinyl cétones. — Nous avons préparé deux termes, $R = CH_3$ et $R = nC_3H_7$, selon la technique de M. Julia⁽²³⁾; $RCOCH = CHCl$.

TABLEAU III-1 a

R	Cétones chlorées						2-4 DNPH				
	E	P	n_D^t	t	d_4^t	R. M.		F	N p. 100		Cl p. 100
						calc.	tr.		calc.	tr.	
CH_3	38	17	1,4672	17,8	1,126	25,08	25,80	175	19,70	19,87	12,46
nC_3H_7	64	16	1,4631	20,0	1,044	34,32	35,00	119	17,93	17,90	11,35

b) *Chlorure de cadmium.* — Le chlorure de cadmium anhydre du commerce convient très bien après un séchage de quelques heures à l'étuve, à 110° C.

Préparation de l'organo-cadmien. — Dans un ballon à trois tubulures, muni d'une ampoule de Mariotte, d'un réfrigérant et d'un agitateur efficace (une bonne agitation est une condition nécessaire à la réussite de l'expérience), on introduit 0,4 atome-gramme (9,7 g) de Mg, 175 ml d'éther anhydre. On ajoute alors goutte à goutte le bromure d'alcoyle, dilué dans 75 ml d'éther. Le magnésien terminé, on refroidit par un bain de glace, et on introduit en une fois, sous vive agitation, 44 g de CdCl₂ anhydre. On agite 1 heure à 0° C, et on laisse revenir à la température ambiante; l'agitation est poursuivie 2,5 h. Le test de Gilman est alors négatif.

Condensation avec les β-chlorovinyl cétones. — On refroidit de nouveau le mélange réactionnel à 0° C, et on introduit goutte à goutte, sous vive agitation, 0,2 mole de β-chlorovinyl cétone fraîchement distillée et diluée dans 50 ml d'éther anhydre. L'addition dure 2 heures, et on laisse revenir à température ambiante, puis on termine la réac-

TABLEAU III-1 *b*

R	R'	C ₆ H ₅ O	E	p	n' _D	t	d' ₄	R. M.		DNP	Rdt p. 100	Lit.
								eale.	tr.			
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ O	121	760	1,4363	19,8	0,859	24,84	25,45	158	18	(²⁰)
CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₇ H ₁₂ O	63	19	1,4152	18,6	0,860	34,08	34,80	125	39	(²⁰)
CH ₃	nC ₄ H ₉	C ₈ H ₁₄ O	72	23	1,4486	19,2	0,864	38,70	39,35	90	48	
CH ₃	nC ₅ H ₁₁	C ₉ H ₁₆ O	85	12	1,4501	21,0	0,857	43,32	44,05	78	48	
CH ₃	iC ₅ H ₁₁	C ₉ H ₁₆ O	86	17	1,4479	19,5	0,847	43,32	44,20	86	50	
CH ₃	nC ₆ H ₁₃	C ₁₀ H ₁₄ O	95	15	1,4429	19,1	0,836	47,94	48,85	75	54	(²⁰)
CH ₃	nC ₆ H ₁₃	C ₁₀ H ₁₄ O	104	13	1,4506	19,0	0,848	47,94	48,85	75	54	(²⁰)
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₁₀ O	88	0,5	1,5967	19,3	1,042	44,33	47,45	227	34	(²¹)
nC ₃ H ₇	CH ₃	C ₇ H ₁₂ O	59	15	1,4468	20,0	0,844	34,08	35,05	140	32	(¹⁹)
nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₀ O	85	1	1,4522	21,3	0,850	52,56	53,45	52	61	
nC ₃ H ₇	C ₆ H ₁₁	C ₁₂ H ₂₀ O	101	1	1,4808	22,1	0,909	54,98	56,45	88	60	

a, composé *cis*; b, composé *trans*.

(²⁰) H. SCHINZ, V. THEUS, W. SURBER et L. COLOMBI, *Helv. Chim. Act.*, 1955, **38**, 239.

(²¹) E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2697.

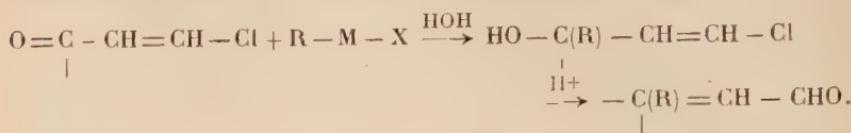
tion par un reflux de l'éther pendant 1 heure. Au cours de la réaction, la couleur du mélange réactionnel est passée du gris à un beau jaune serin, puis au rouge brun clair ; si la couleur fonce davantage, il y a intérêt à diminuer le temps de reflux, et c'est le cas de la condensation de la méthyl β -chlorovinyl cétone avec le diphenyl-cadmium. Les rendements sont meilleurs avec les homologues de la méthyl β -chlorovinyl cétone, tels que la propyl β -chlorovinyl cétone. On décompose à 0° C, par un mélange de 30 g d'acide sulfurique pur et de 250 g de glace, en agitant. On décante, extrait à l'éther, lave par une solution de Na_2CO_3 à 5 p. 100, puis à l'eau, et sèche sur Na_2SO_4 . Au cours de l'hydrolyse, on constate des phénomènes d'halochromie : les couches éthérrées sont vertes en milieu acide et deviennent rouges après lavage au carbonate. Nous avons obtenu les cétones suivantes : $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$, dont les constantes physiques sont rassemblées dans le tableau III-1 b.

B. Synthèses de cétones biéthyléniques conjuguées. — Les cétones biéthyléniques conjuguées peuvent être facilement obtenues par condensation d'un aldéhyde éthylénique avec une cétone saturée, ou bien par action d'un organo-cadmien saturé sur un chlorure d'acide biéthylénique. Cette dernière méthode cependant est pratiquement limitée à la synthèse de la sorbophénone ou de cétones dérivées de l'acide sorbique. Une synthèse générale des cétones biéthyléniques par action des magnésiens vinyliques sur les dicétones β a été mise au point (⁸²). Une autre préparation au départ des magnésiens vinyliques décrite récemment par Th. Cuvigny et H. Normant (⁸³), fait appel aux amino-cétones éthyléniques $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}\backslash$, vinylogues des amides N bisubstitués. Cette dernière méthode nous a suggéré d'essayer de condenser directement les cadmiens vinyliques avec les β -chlorovinyl cétones, procédé inapplicable aux chlorures d'acides, du fait de leur action sur le THF. Il est par contre possible de préparer des cétones α -éthyléniques par action d'un cadmien vinylique sur un anhydride d'acide ; nous avons obtenu ainsi la pentène-3 one-2 et l'oxyde de mésityle. La méthode ne présente cependant pas d'intérêt pratique car il est plus aisément de condenser le magnésien vinylique sur un anhydride à — 60° C, et les rendements sont meilleurs (I^{re} partie).

Nous avons pu ainsi préparer des cétones du type $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-$, avec des rendements de 30 p. 100 environ, mais on récupère 40 à 50 p. 100 de la chlorocétone non utilisée, soit un rendement effectif de 70 à 80 p. 100. Les essais effectués pour isoler le dipropényle-cadmium n'ont pas réussi. Nous n'avons donc pas de preuves certaines de la formation d'un cadmien vinylique, si ce n'est l'absence de réaction colorée avec la cétone de Mischler. Par contre, l'identité des

(⁸²) H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1451.

produits obtenus ne fait pas de doute et la présence d'isomères aldéhydiques résultant d'une addition sur le groupe CO est exclue :



Les cétones obtenues ne colorent pas le réactif de Schiff, et la bande caractéristique de la fonction aldéhyde est absente de leurs spectres infra-rouges. Les points de fusion des 2-4 DNPH sont en très bon accord avec ceux donnés dans la littérature (voir partie expérimentale).

Partie expérimentale.

Matières premières. — Les β -chlorovinyl cétones utilisées sont les mêmes qu'au chapitre précédent.

Organo-cadmien vinylique. — On prépare un magnésien vinylique à partir de 0,4 atome-gramme de magnésium comme il a été indiqué dans la première partie. On ajoute alors 100 ml d'éther et on refroidit le tout à -8°C sous très vive agitation, de façon à réaliser une bouillie homogène. On introduit lentement 44 g de chlorure de cadmium en l'espace de 45 minutes, et on laisse la température revenir à 15°C environ ; l'agitation est poursuivie pendant tout ce temps (2,50 h) et on vérifie que l'échange fonctionnel est terminé au moyen du test de Gilman. La couleur du mélange réactionnel est passée du gris blanc pour le magnésien vinylique dispersé dans l'éther au brun marron pour le cadmien vinylique. Si la réaction est faite à la température ambiante, et si le chlorure de cadmium est introduit rapidement, la couleur finale est noir foncé et les rendements sont abaissés.

Condensation avec les β -chlorovinyl cétones. — On introduit lentement 0,2 mole de β -chlorovinyl cétone diluée par 50 ml d'éther, dans le cadmien refroidi à -8°C ; l'introduction dure 2 heures, et on laisse le contenu du ballon revenir à température ambiante, où on l'abandonne encore 1 heure, sous vive agitation. L'hydrolyse et le traitement ultérieur des produits de la réaction sont les mêmes que dans le cas des cétones α -éthyléniques en insistant plus spécialement sur le lavage qui doit éliminer toutes traces d'acide. On sèche sur Na_2SO_4 , sous azote et en présence de quelques cristaux d'hydroquinone. Nous avons ainsi obtenu diverses cétones biéthyléniques, dont les constantes physiques sont rassemblées dans le tableau III-2 : $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$.

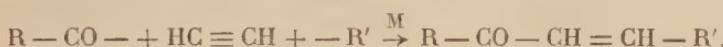
TABLEAU III-2

R	R'	E	p	n_B^t	t	d_4^t	R. M.	DNP	Rdt p. 100	Lit.
							calc.	tr.	F	
CH_3 , $\text{CH} = \text{CHCH}_3$	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	70	13	1,5208	20,6	0,891	33,61	37,50	206	18 (84)
$n\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{CH} = \text{CHCH}_3$	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	71	1	1,5062	22,9	0,885	42,85	46,45	168	30 (83)
$n\text{C}_5\text{H}_7$, $[\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	88	0,61	1,5150	22,2	0,889	47,47	51,45	148	35
$n\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{C}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$	94	0,51	1,5145	21,6	0,897	52,09	55,70	160	33

CHAPITRE II

Synthèses de cétones biéthyléniques conjuguées au départ des hydrocarbures non saturés.

L'acylation des organo-cadmiens saturés et vinyliques par les β -chlorovinyl cétones constitue en quelque sorte une généralisation de la méthode de Krapivin-Darzens : tout se passe comme si l'on avait fixé à la fois sur l'acétylène, un chlorure d'acide et un bromure d'alcoyle, par l'intermédiaire d'un composé organo-métallique labile :

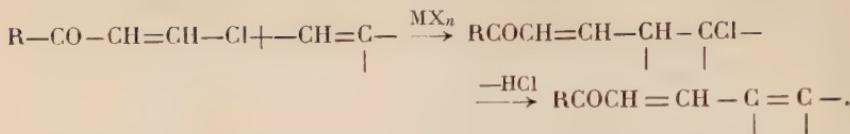


Il est théoriquement plus simple de condenser les β -chlorovinyl cétones avec les carbures non saturés, pour obtenir directement des diénones chlorées ou des cétones α -éthyléniques chlorées, susceptibles de se déchlorhydrater en diénones conjuguées. Pratiquement, le problème n'est pas aussi simple, et la multitude des facteurs à étudier en font une réaction délicate à mettre au point. Colonge et Mostafavi (22) ont montré que le chlorure stannique est le meilleur catalyseur pour l'obtention de cétones α -éthyléniques et il en est de même dans la synthèse des alcoyl-styrylcétones substituées (25). Dans ces deux cas les rendements sont de 50 p. 100 environ. Mais les résultats que l'on obtient en condensant les oléfines substituées avec les β -chlorovinyl cétones ne sont pas aussi satisfaisants ; il est rare que le taux de transformation dépasse 20 p. 100 et il n'est jamais supérieur à 25 p. 100. Il faut noter cependant que l'on récupère 50 p. 100 environ de la cétone chlorée de départ, qui peut être recyclée facilement :

(22) Th. CUVIGNY et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 1958, **247**, 1744.

(24) B. C. L. WEEDON et R. AHMAD, *J. Chem. Soc.*, 1933, 3815.

(25) A. N. NESMEYANOW, N. K. KOTSCHETKOW et L. A. MATOW, *C. R. Acad. Sc. URSS*, 1953, 92.



Nous avons succinctement examiné l'influence de certains facteurs dans l'action de $\text{CH}_3\text{COCH=CHCl}$ sur l'isobutylène, sans nous attacher à une mise au point :

Influence du catalyseur : AlCl_3 , 0 p. 100 ; BF_3 , 4 p. 100 ; TiCl_4 , 12 p. 100 ; SnCl_4 , 23 p. 100.

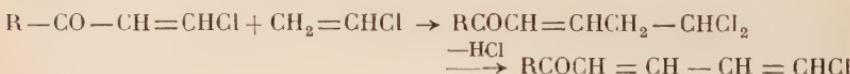
Influence de la pression : les rendements ne sont pas modifiés (20 p. 100) lorsque l'on utilise SnCl_4 , avec ou sans éther de pétrole comme solvant, à la pression atmosphérique ou sous une pression de 2 kg/cm².

Influence de l'agent de déchlorhydratation : il en est de même si l'on utilise la diéthylaniline bouillante ou la pyridine glacée ; les rendements sont également de l'ordre de 20 à 23 p. 100.

Nous avons enfin préparé, dans les mêmes conditions que pour les oléfines, des cétones biéthyléniques chlorées, par action de l'acétylène sur les β -chlorovinyl cétones. Les rendements sont encore moins bons que dans le cas des alcènes, et ne dépassent pas 10 p. 100, dans les meilleures conditions :



Il est possible que le chlorure de vinyle puisse également être utilisé, selon le processus décrit par Jones (⁸⁶) pour la synthèse de la méthyl β -chlorovinyl cétone :



les rendements de cette préparation, que nous avons étudiée rapidement, sont médiocres (inférieurs à 10 p. 100), mais pourraient sans doute être améliorés.

Partie expérimentale.

Matières premières. — a) Les β -chlorovinyl cétones utilisées sont les mêmes qu'au chapitre premier.

(⁸⁶) E. R. H. JONES, J. R. CATCH & D. F. ELLIOT, *J. Chem. Soc.*, 1948, 278.

b) *Oléfines* : l'isobutylène commercial à 99 p. 100 a été desséché par passage sur CaCl_2 . L'isoamylène a été préparé par déshydratation de l'acool isoamyllique.

c) *Catalyseurs* : ils sont tous accessibles dans le commerce à un état de pureté suffisante.

Condensation des oléfines avec les β -chlorovinyl cétones. — Il est préférable d'effectuer la réaction à pression ordinaire, mais à -10°C , plutôt que d'opérer sous pression, ce qui exige un matériel plus compliqué, et n'améliore pas les rendements.

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur étanche, d'un réfrigérant à neige carbonique et d'un candélabre supportant deux ampoules de Mariotte, on introduit 0,4 mole de β -chlorovinyl cétone et 0,6 mole d'oléfine. Dans le cas de l'isobutylène, on condense un volume connu de gaz purifié, au moyen du réfrigérant à neige carbonique. Dans l'une des ampoules, on introduit 0,2 mole d'alcène, et dans la seconde, 5 g de SnCl_4 ; on ajoute alors lentement la moitié du catalyseur dans le mélange réactionnel refroidi à -10°C , sous agitation modérée. Celle-ci se prolonge 2 heures, après quoi le restant de l'oléfine et du catalyseur est introduit, et on agite encore 2 heures. On laisse revenir le contenu du ballon à la température ambiante; le traitement ultérieur est celui indiqué par Colonge (22).

Nous avons obtenu les cétones biéthyléniques suivantes, $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$, dont les constantes physiques sont rassemblées dans le tableau III-3 a.

TABLEAU III-3 a

R	R'	E	p	n_d^t	t	d_4^t	R. M.	DNP	Lit.
							calc.	tr.	F
CH_3	$\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$	50	0,51,5314	19,6	0,906	38,23	42,30	210 (27)
CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	58	0,41,5292	20,3	0,915	42,85	46,50	219
$n\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	88	0,51,5172	20,8	0,891	47,47	51,40	148

Les constantes physiques de cette dernière diénone sont en très bon accord avec celles de la cétone obtenue au moyen de l'isobutényl-cadmium (chap. premier). Le mélange des deux 2-4 DNP fond à la même température que les échantillons purs : $F = 148^\circ\text{C}$.

(27) E. A. BRAUDE, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2007.

Chloro-1 hexadiène-1-3 one-5 : C₆H₇OCl. — Cette cétone, que l'on a isolée dans les queues de distillation de la préparation de la méthyl β -chlorovinyl cétone, et que l'on a préparée ensuite par action directe de l'acétylène et du chlorure de vinyle sur cette même méthyl β -chlorovinyl cétone, possède les constantes suivantes, qu'il est intéressant de comparer à celles de la cétone monoéthylénique correspondante : CH₃—CO(CH=CH)_nCl.

TABLEAU III-3 b

	E	p	n'_D	t	d'_4	R. M.	Aabsorp. U.-V.	Cl. p. 100			
						calc.	tr.	$\lambda m \text{ \AA}$	ε	calc.	tr.
$n = 1$	37	15	1,4672	17,8	1,126	25,08	25,80	2 290	6 800	33,02	34,04
$n = 2$	53	15	1,5205	18,5	1,106	33,85	35,90	2 730	13 500	27,10	26,50

ainsi que les constantes de leurs 2-4 DNPH :

TABLEAU III-3 c

n	F solvant	Aabsorp. U.-V.	N p. 100	Cl. p. 100			
		$\lambda m \text{ \AA}$	ε	calc.	tr.	calc.	tr.
1	174 (benzène)	3 720	25 000	19,70	19,87	12,46	12,51
2	186 (benzène)	3 840	29 700	18,05	18,26	11,42	11,51

CHAPITRE III

Étude spectrale des cétones et de leurs 2-4 DNPH.

Nous avons mis en évidence, dans la première partie, les effets bathochromiques des substitutions de la double liaison d'une cétone α -éthylénique, par des groupes alcoyles ou aryls. Nous nous sommes plus particulièrement attachés à relier ces effets aux écarts qui existent entre les λm

des cétones et de leurs 2-4 DNPH, en ce qui concerne l'ultra-violet. Dans ce chapitre, nous essayerons de dégager les influences de la conjugaison sur l'absorption ultra-violette et infra-rouge, ainsi que celles de la nature du substituant, pour un type de substitution donné. Ces résultats, ainsi que ceux que nous avons obtenus dans la première partie, nous ont permis enfin de dresser un tableau récapitulatif, auquel nous avons joint les valeurs des dispersions spécifiques des cétones étudiées. Les résultats analytiques des produits obtenus dans cette troisième partie sont rassemblés dans les tableaux III-4 *a* et III-4 *b*.

TABLEAU III-4 *a*

R—CO—CH=CH—R'		Cétone				2-4 DNPH			
R	R'	C p. 100	H p. 100			N p. 100			
		calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.		
CH ₃	<i>n</i> C ₉ H ₇	I, C ₉ H ₁₂ O	74,95	75,14	10,79	10,98	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₄	19,17	19,15
CH ₃	<i>n</i> C ₄ H ₉	2 C ₈ H ₁₄ O	76,02	75,91	11,19	11,31	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₄	18,30	18,50
CH ₃	<i>n</i> C ₅ H ₁₁	3 C ₉ H ₁₆ O	77,09	76,91	11,51	11,59	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ O ₄	17,49	17,61
CH ₃	<i>i</i> C ₉ H ₁₁	4 C ₉ H ₁₆ O	77,09	77,12	11,51	11,57	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ O ₄	17,49	17,50
CH ₃	<i>n</i> C ₆ H ₁₃ <i>trans</i>	5 C ₁₀ H ₁₈ O	77,87	78,23	11,77	12,12	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₄	16,76	16,78
CH ₃	<i>n</i> C ₆ H ₁₃ <i>cis</i>	6 C ₁₀ H ₁₈ O	77,87	78,01	11,77	12,14	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₄		
CH ₃	C ₆ H ₅	7 C ₁₀ H ₁₀ O	82,15	81,92	6,90	7,17	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₄	17,18	17,24
<i>n</i> C ₃ H ₇	<i>n</i> C ₅ H ₁₁	8 C ₁₁ H ₂₀ O	78,52	79,02	11,98	12,27	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ O ₄	16,08	15,96
<i>n</i> C ₃ H ₇	<i>C</i> ₆ H ₁₁	9 C ₁₂ H ₂₀ O	79,95	80,08	11,18	11,02	C ₁₈ H ₂₄ N ₄ O ₄	15,54	15,54
CH ₃	CH=CHCH ₃	10 C ₉ H ₁₀ O	76,35	76,52	9,15	9,36			
CH ₃	CH=G(CH ₃) ₂	11 C ₈ H ₁₂ O	77,40	77,41	9,74	9,04			
CH ₃	C(CH ₃)=C(CH ₃) ₂	12 C ₉ H ₁₄ O	78,21	77,94	10,21	10,01			
<i>n</i> C ₃ H ₇	CH=CHCH ₃	13 C ₉ H ₁₄ O	78,21	77,97	10,21	10,42			
<i>n</i> C ₃ H ₇	CH=C(CH ₃) ₂	14 C ₁₀ H ₁₆ O	78,91	79,15	10,59	10,67			
<i>n</i> C ₃ H ₇	C(CH ₃)=C(CH ₃) ₂	15 C ₁₁ H ₁₈ O	79,46	79,18	10,92	11,00			

TABLEAU III-4 *b*

2-4 DNPH	C p. 100		H p. 100		N p. 100		
	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	
IO	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₄	53,79	53,71	4,87	5,01	19,30	19,54
II	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₄	55,25	55,08	5,31	5,54	18,41	18,43
12	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₄	56,59	56,11	5,71	6,05	17,60	17,30
13	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₄	56,59	56,58	5,71	5,87	17,60	17,82
14	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₄	57,82	57,96	6,07	6,23	16,86	16,75
15	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₄	58,95	58,89	6,41	6,75	16,17	16,05

A. Étude de l'absorption ultra-violette. — En partant de composés du type R—CO—CH=CH—R' où R est aliphatique et R' peut être aliphatique, aromatique ou cyclanique, il est possible d'étudier les variations en position et en intensité des bandes d'absorption maximum selon la nature de R'. Les résultats sont consignés dans le tableau III-5 a.

TABLEAU III-5 a

R'	Cétone		DNPH		DNPH-cétone	
	$\lambda_m \text{ Å}$	ϵ	$\lambda_m \text{ Å}$	ϵ	$\Delta\lambda$	$\Delta\epsilon$
I <i>n</i> -propyl . . .	2 240	13 000	3 745	27 800	1 505	14 800
2 <i>n</i> -butyl . . .	2 240	11 800	3 750	25 800	1 510	14 000
3 <i>n</i> -pentyl . . .	2 245	12 600	3 750	27 100	1 505	14 500
4 <i>i</i> -pentyl . . .	2 240	9 900	3 745	25 100	1 505	15 200
5 <i>n</i> -hexyl <i>trans</i> . .	2 255	12 300	3 755	26 800	1 500	14 500
6 <i>n</i> -hexyl <i>cis</i> . . .	2 230	9 200				
7 Phényl . . .	2 190	15 800	3 910	29 800	1 030	6 000
8 <i>n</i> -pentyl . . .	2 255	12 900	3 745	27 900	1 490	15 000
9 Cyclohexyl . . .	2 275	14 100	3 775	28 200	1 500	14 100

Pour les composés 1, 2, 3, 4, 8, les positions des bandes d'absorption maximum sont normales. Dans le cas de 5 et 6, il y a une légère différence entre les λ et ϵ , caractéristique de l'isomérie *cis-trans*. Dans le cas de 7, il y a un grand déplacement de la bande principale, dû à la conjugaison supplémentaire introduite par le groupe phényl ; dans 9, le radical cyclohexyl présente un certain côté d'insaturation.

Les déplacements bathochromiques observés dans la première partie pour des cétones R—CO—C α =C $\beta\beta$, se retrouvent, sensiblement

TABLEAU III-5 b

R—CO—CH=CH—C α =C $\beta\beta$	Cétone		DNPH		DNPH-cétone	
	$\lambda_m \text{ Å}$	ϵ	$\lambda_m \text{ Å}$	ϵ	$\Delta\lambda$	$\Delta\epsilon$
10 β	2 710	21 800	3 880	32 100	1 170	10 300
11 $\beta\beta$	2 860	22 400	3 930	33 000	1 070	10 600
12 $\alpha\beta\beta$	2 950	22 000	3 965	34 100	1 015	12 100
13 $\beta\beta$	2 715	20 600	3 905	33 300	1 190	12 700
14 β	2 880	22 300	3 940	32 000	1 060	9 700
15 $\alpha\beta\beta$	2 965	20 500	3 975	33 000	1 010	12 500

exaltés, dans leurs vinylogues $R - CO - CH = CH - C\alpha = C\beta\beta$, comme il ressort de l'étude du tableau III-5 b. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature, quand elles existent (49) (88).

Partie expérimentale.

La technique suivie est la même que dans la première partie.

B. Étude de l'absorption infra-rouge. — Dans le cas des composés $R - CO - CH = CH - R'$, les deux bandes principales, dues aux vibrations de valence de CO et $C = C$, se retrouvent à la même place, quel que soit R' , exception faite toutefois de $R' = C_6H_5$. Les cétones biéthyléniques présentent par contre des différences notables selon leur type de substitution, et conformément à ce que Wiemann (89) observe avec les isoxylitones, une troisième raie apparaît dans le domaine $1580/1670 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux III-6 a et III-6 b.

TABLEAU III-6 a

R'	$R - CO - CH = CH - R'$	CO	$C = C \text{ cm}^{-1}$	R'	CO	$C = C \text{ cm}^{-1}$
1	<i>n</i> -propyl	1 668	1 628	5/6	<i>n</i> -hexyl . . .	1 669 1 627 (a)
2	<i>n</i> -butyl	1 670	1 628	8	<i>n</i> -pentyl . . .	1 668 1 628
3	<i>n</i> -pentyl	1 669	1 627	9	Cyclohexyl . . .	1 668 1 627
4	<i>t</i> -pentyl	1 667	1 627	7	Phényl . . .	1 678 1 596

TABLEAU III-6 b

$R - CO - CH = CH - C\alpha = C\beta\beta$	CO	$C = C \text{ cm}^{-1}$	$C = N \text{ et } C = C \text{ cm}^{-1}$
13 β	1 655	1 637 1 592	1 620 1 610 1 598 1 580 (b)
14 $\beta\beta$	1 656	1 630 1 588	1 618 1 603 1 593 1 572
15 $\alpha\beta\beta$	1 655	1 616 1 580	1 613 1 592 1 585 1 565

a) Le spectre infra-rouge de 6 présente une bande à 700 cm^{-1} , qui semble être due à la vibration hors du plan de l'hydrogène.

b) Les quatre séries de valeurs données sont relatives aux 2-4 DNPH des cétones $R - CO - CH = CH - C\alpha = C\beta\beta$.

(48) G. D. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2720.

(88) J. WIEMANN, SA-LE THI-THUAN et J. M. CONIA, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 908.

C. Étude de la dispersion spécifique. — Les mesures des indices de réfraction de cétones liquides permettent également la détermination de la dispersion spécifique. La quantité δ^{20} , qui est définie par l'équation suivante : $\delta^{20} \cdot d^{20} = (n_F - n_C) \cdot 10^4$ varie avec l'état de conjugaison de la molécule. La différence $n_F - n_C$ se calcule aisément au moyen de tables ou de courbes d'étalonnage, fournies avec le réfractomètre. Nous avons utilisé un appareil O. P. L. type universel, série B, et nous avons obtenu les valeurs suivantes, rassemblées dans le tableau III-7.

TABLEAU III-7

Cétones aliphatiques	δ^{20}	Cétones aromatiques	δ^{20}
R—CO—C=C=R . . .	125/130	Ar—CO—C=C=R . .	175/185
R—C=C—CO—C=C=R .	145/150	R—CO—C=C=Ar . .	280/290
R—CO—C=C—C=C=R .	250/260	Ar—CO—C=C=Ar . .	310/320

Ces résultats, caractéristiques de la conjugaison des cétones, sont à rapprocher de ceux que nous donne l'absorption ultra-violette, et que nous avons résumés dans le tableau III-8 : les longueurs d'onde sont données en Å.

TABLEAU III-8

Type	—CO—C α =C $\beta\beta$		$\beta\beta$ C=CH—CO—CII=C $\beta\beta$		—CO—CH=CH—C α =C $\beta\beta$	
	λ cétone	$\Delta\lambda$	λ cétone	$\Delta\lambda$	λ cétone	$\Delta\lambda$
O .	2 150	I 550				
α .	2 200	I 525				
β .	2 250	I 500	2 560	I 240	2 710	I 170
$\alpha\beta$.	2 310	I 470				
$\beta\beta$.	2 370	I 420	2 660	I 220	2 870	I 070
$\alpha\beta\beta$.	2 450				2 960	I 010

Ainsi, les β -chlorovinyl cétones R—CO—CH=CH—Cl réagissent avec les cadmiens saturés pour donner, dans de bonnes conditions, des cétones α -éthyléniques. Les rendements sont moins bons dans le cas des cadmiens vinyliques, mais restent néanmoins acceptables, et il est ainsi

possible de préparer des diénones conjuguées de structure donnée. La condensation directe des oléfines avec ces β -chlorovinyl cétones semble possible, mais nécessite une étude plus complète. Enfin, la formation de cétones biéthyléniques chlorées $R-CO(CH=CH)_2Cl$, par action des chlorocétones sur l'acétylène, ouvre une autre voie d'accès au cétones polyéthyléniques, par application des méthodes précédentes. En possession de ces différents composés, nous avons également pu étudier les propriétés optiques des divers états de conjugaison des groupes CO et $C=C$ ou $C=N$ et $C=C$.

CONCLUSION

Les principaux résultats de ce travail peuvent être résumés ainsi :

1^o Nous avons mis au point deux méthodes nouvelles de synthèse de cétones α -éthyléniques, dont les rendements sont très satisfaisants.

L'un des procédés est une application des magnésiens vinyliques de H. Normant; il convient particulièrement bien à la préparation de cétones diversement substituées par des radicaux légers, telles que $R-CO-C=C-$, au départ des anhydrides d'acides. L'autre est basé sur la réaction des cadmiens $R'CdR'$ avec les β -chlorovinyl cétones $R-CO-CH=CH-Cl$; il conduit aux cétones du type $R-CO-CH=CH-R'$, où R' est un radical de nature très variée.

2^o Le premier procédé permet également d'obtenir des cétones biéthyléniques α , α' : $-C=C-CO-C=C-$, à partir des anhydrides d'acides éthyléniques. Le second peut conduire aux diénones $-CO-CH=CH-C=C-$, par l'emploi d'organo-métalliques vinyliques.

3^o Nous avons étudié également l'action des bromures de vinylmagnésium sur les imino-chlorures, $C_6H_5-N=C(Cl)-R$, les amides N bisubstitués et les éthers oxydes $\alpha\beta$ -dihalogénés, $RCHBr-CHBr-O-C_2H_5$, susceptibles de conduire, eux aussi, à des cétones α -éthyléniques.

4^o Les alcools secondaires biéthyléniques α , α' , que l'on obtient aisément par action d'un magnésien vinylique sur un aldéhyde éthylénique, subissent une transposition prototropique, sous l'influence du nickel de Raney, en cétones α -éthyléniques. La sensibilité des doubles liaisons à ce transfert intramoléculaire d'hydrogène dépend de leur type de substitution; elle est maximum lorsque la substitution est en α de la fonction hydroxyle : c'est le cas de $CH_2=C(CH_3)-CHOH-CH=$

CHCH_3 . Elle est au contraire minimum chez les alcools $\beta\beta$ -bisubstitués : $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$.

5° L'influence du type de substitution de la double liaison des bromures vinyliques se manifeste également dans leur comportement vis-à-vis du sodium et du lithium. Les bromures α ou β -substitués donnent principalement un dérivé acétylénique avec le sodium et un mélange d'organo-métallique éthylénique et acétylénique avec le lithium. Dans les bromures vinyliques $\beta\beta$ -bisubstitués, le sodium provoque la formation de diènes tandis que le lithium fournit un dérivé éthylénique lithié et une duplication en diène peu marquée.

6° Nous avons enfin essayé de préciser et de compléter les données de la littérature concernant l'absorption ultra-violette et infra-rouge de cétones éthyléniques conjuguées et de leurs dinitro 2-4-phénylhydrazones. Nous avons plus particulièrement mis en évidence la distance entre les maximums de ces dérivés et des cétones correspondantes qui est caractéristique de l'état de conjugaison et de substitution : pour les cétones éthyléniques β -substituées cet écart est de 1 500 Å, il passe à 1 240 Å pour les cétones α , α' biéthyléniques et à 1 170 Å pour les cétones biéthyléniques conjuguées, du même type de substitution.

7° La mise au point de méthodes de synthèse originales nous a permis de préparer diverses cétones non saturées peu accessibles ou inconnues.

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES CHROMATES ET BICHROMATES ALCALINO-TERRREUX (*)

Par ROGER DURAND

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

Chapitre premier. — Techniques.

Chapitre II. — Étude des chromates alcalino-terreux.

Chromates alcalino-terreux précipités.

Structure.

Évolution thermique.

Préparation des chromates alcalino-terreux à partir de « chromite naturelle ».

Chapitre III. — Contribution à la connaissance des bichromates alcalino-terreux.

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}5\text{H}_2\text{O}$.

Structure.

Évolution thermique.

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Sr}3\text{H}_2\text{O}$.

Structure.

Évolution thermique.

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}2\text{H}_2\text{O}$.

Structure.

Évolution thermique.

Comparaison des bichromates alcalino-terreux.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

BIBLIOGRAPHIE.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille pour obtenir le titre d'ingénieur-docteur et soutenue le 18 juin 1958 devant la Commission d'examen.

INTRODUCTION

Les dérivés oxygénés du chrome sont des composés d'une grande importance industrielle. Ils entrent dans la composition des bains d'électrolyse (préparation du chrome pur, chromage électrolytique). Les chromates trouvent un emploi en peinture comme pigments jaunes. Le bleu de chrome est obtenu en calcinant un mélange complexe de chromate de baryum. En calcinant le bichromate avec différents produits on obtient de nombreux colorants (vert Guignet, vert turquoise, verts irlandais, etc...). Les bichromates, utilisés comme oxydants, entrent dans la fabrication de matières colorantes (alizarine, noir d'aniline...), d'explosifs (pyrodyalite, pétroclastite, carbonites, etc...). D'autre part, ils ont la propriété d'insolubiliser la gélatine par exposition à la lumière et ont permis ainsi la photolithographie. Les mordants de chrome sont utilisés dans l'impression des textiles... Cependant, les bichromates trouvent leurs débouchés les plus importants en tannerie. Les chromates entreraient également dans la composition de certains ciments où ils joueraient un rôle analogue aux sulfates.

Les dérivés oxygénés du chrome présentent également un intérêt en chimie pure. Le chercheur possède un large domaine de comparaison, d'une part, avec les métaux de transition du groupe VI (Mo, W, U) et avec ses voisins (Mn, V), d'autre part, avec la famille des oxonides en particulier avec les dérivés correspondants du soufre (CrO_3 , SO_3 -chromates, sulfates-bichromates, persulfates...).

Les chromates et bichromates alcalins ont été l'objet de fort nombreuses recherches. Par contre, les dérivés alcalino-terreux correspondants n'ont retenu que très peu l'attention des chercheurs. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude de leurs propriétés physico-chimiques.

Nous nous sommes tout d'abord attachés à préciser les méthodes de préparation des chromates et bichromates alcalino-terreux en prenant comme matière première : soit des produits chimiquement purs, soit la chromite (chromite de fer) qui est le minéral de chrome. Nous avons obtenu des sels hydratés dont l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale ont donné l'évolution thermique. Les rayons X (méthode de Bragg) ont été appliqués à l'étude de cristaux uniques ; la méthode « Debye-Scherrer » a permis de contrôler l'évolution thermique.

Dans le premier chapitre, fort court, nous signalerons les particularités de nos techniques d'étude ; puis nous exposerons en deux chapitres successifs nos recherches sur les chromates, puis sur les bichromates alcalino-terreux.

CHAPITRE PREMIER**Techniques.*****Introduction.***

Notre étude des chromates et bichromates alcalino-terreux comprend :

- a) La préparation des différents sels, préparation propre à chaque composé et qui sera exposée au deuxième et au troisième chapitre.
- b) L'étude de l'évolution thermique des sels hydratés et anhydres par des méthodes communes à tous les sels.
- c) L'étude de la structure aux rayons X par les méthodes classiques Debye-Scherrer et Bragg.

La meilleure technique d'étude des transformations d'un corps est l'analyse thermique différentielle où l'on compare le comportement, en fonction de la température, du composé à étudier avec celui d'un étalon convenablement choisi qui ne subit aucune évolution.

L'analyse thermique différentielle indique la présence d'anomalies qu'il faut interpréter rigoureusement : c'est pourquoi le composé est étudié, d'une part, à la thermobalance qui donne des précisions sur l'évolution chimique, d'autre part, aux rayons X. Ces deux méthodes permettant par la mise en commun des résultats de fixer les étapes de l'évolution thermique.

Analyse thermique différentielle.

Nous avons utilisé l'appareil Saladin-Le Châtelier muni d'un enregistreur des coordonnées. Cet appareil fournit directement sur des plaques photographiques 13/18, en fonction de la température T d'un étalon, la différence $T - t = \Delta T$ entre la température de l'étalon et celle t de l'échantillon ; l'étalon et l'échantillon sont placés dans un bloc métallique qui se trouve dans la zone homogène d'un four électrique (four à résistance bobinée jusqu'à 900°C , four à baguettes qui permet d'atteindre 1600°C).

Nous avons adapté l'appareil pour travailler dans une large zone de température ($20^\circ\text{--}1600^\circ\text{C}$) tout en ayant le maximum de précision.

a) **ÉTALONNAGE EN TEMPÉRATURES.** — Nous devons explorer une zone de température allant de l'ambiente jusqu'à $1500^\circ\text{--}1600^\circ\text{C}$. Or, la courbe obtenue est étalée au maximum sur 18 cm : ainsi chaque trans-

formation sera déterminée avec une précision assez faible en température ($\pm 10^\circ \text{C}$). D'autre part, la superposition de plusieurs anomalies est à craindre en particulier à basse température où de nombreux phénomènes se succèdent. Pour pallier cet inconvénient, nous avons fractionné la courbe en éléments successifs. Par shuntage du couple simple dont la soudure chaude plonge dans l'étalon sont obtenues plusieurs échelles qui s'étalement sur les 18 cm de l'axe des abscisses. Nous avons choisi quatre sensibilités qui nous permettent d'explorer les domaines de température suivants :

- 1 : de 200°C à 2000°C ,
- 2 : de 200°C à 400°C ,
- 3 : de 200°C à 600°C ,
- 4 : de 200°C à 1600°C .

Quatre enregistrements sont faits pour chaque corps : c'est la synthèse des résultats qui sera exposée.

Etant donné les caractéristiques électriques du galvanomètre d'enregistrement, pour avoir le maximum de sensibilité nous avons employé, au lieu des couples habituels Pt/Pt-Rh, des couples thermoélectriques constitués au moyen de fil d'alliages en Ni/Cr : ATE et BTE d'Impphy, pour les sensibilités 1, 2 et 3 — la f. é. m. enregistrée est environ cinq fois plus importante. Comme ceux-ci sont détruits pour des températures supérieures à 900°C , l'essai en sensibilité 4 est effectué avec des couples Pt/Pt-Rh.

L'étalonnage se fait par points fixes. Les températures sont déterminées à $\pm 1^\circ \text{C}$ pour les sensibilités 1, 2, 3 et à $\pm 4^\circ \text{C}$ en sensibilité 4.

b) SENSIBILITÉ EN ORDONNÉE. — Le couple différentiel a l'une de ses souitures plongeant dans l'échantillon et l'autre dans l'étalon. Il fixe la différence $\Delta T = T - t$. Cet écart ΔT aux différents points de transformation est important et très repérable. La grande sensibilité du couple ATE//BTE//ATE (sensibilités 1, 2, 3) permet de saisir un effet thermique de l'ordre de la calorie. En sensibilité 4 nous avons employé le couple Pt/Pt-Rh//Pt.

c) CHOIX DE L'ÉTALON. — L'étalon doit être avant tout exempt, dans le domaine de température exploré, de toute transformation.

Nous avons utilisé :

- le carbonate de sodium anhydre jusqu'à 600°C ;
- l'alumine calcinée pour les températures supérieures à 600°C .

Pour réaliser une symétrie thermique, les masses des échantillons, étalon et échantillon, sont prises dans un rapport inverse des chaleurs spécifiques (CO_3Na_2 anhydre : 0,275 cal/g, Al_2O_3 calcinée : 0,202 cal/g.)

Les différents composés : étalon et échantillon ont une conductibilité thermique suffisamment voisine pour qu'il n'en résulte aucun déséquilibre thermique.

d) VITESSE DE CHAUFFAGE. — Dans nos premiers essais, nous avons remarqué que lorsque la vitesse de chauffage augmente, la température à laquelle se produit une transformation déterminée s'élève. En diminuant suffisamment la vitesse de chauffe on constate que la température d'une anomalie se fixe. Il existe une vitesse critique qu'il ne faut pas dépasser. Elle est, d'après nos déterminations, de 1° C/minute.

Nos essais seront conduits avec une élévation lente et progressive de la température de 0,01 C/minute de manière à avoir un échauffement régulier, le chauffage du four à résistance est réalisé au moyen d'un rhéostat automatique. Un rhéostat à plots, admettant une forte intensité, est utilisé pour le chauffage du four à baguettes : afin d'avoir une montée linéaire de la température nous avons fait varier linéairement le carré de l'intensité en fonction du temps.

Thermobalance.

Nous avons utilisé l'appareil Chevenard, avec enregistrement sur papier photographique 24/30 cm, qui donne directement la courbe :

$$\text{Variation de poids ; } \Delta P = f(\text{temps}).$$

L'enregistrement est effectué sur un cylindre qui tourne d'un mouvement uniforme.

La température T est une fonction linéaire du temps, le four étant muni d'un régulateur de température avec cycle imposé. Cet appareil permet d'explorer le domaine de température 200° C-1 000° C.

L'analyse thermopondérale doit être conduite avec une vitesse de chauffe inférieure à la vitesse critique de 1° C/minute. Pour des vitesses supérieures, la température d'une transformation n'est pas reproductible. La courbe thermogravimétrique est obtenue avec une élévation progressive de la température de 0,6° C/minute déjà utilisée pour l'établissement de la courbe thermique différentielle.

Nos premiers essais ont montré que dans le cas des déshydratations, la température d'une même transformation variait d'un essai à l'autre ; elle diminuait lorsque la surface à l'air libre de l'échantillon — donc la « surface d'évaporation » — croissait. Afin d'avoir correspondance des températures avec celles de l'analyse thermique différentielle, nous avons utilisé un tube en U, l'échantillon ayant une surface libre de 0,5 cm².

Lorsque plusieurs phénomènes se produisent dans un domaine de température relativement restreint, nous avons intérêt à étaler la

courbe suivant l'axe des abscisses qui est l'axe du temps (et de la température). Cet étalement est réalisé en augmentant la vitesse de rotation du cylindre enregistreur : on utilise un tour en 3 heures au lieu d'un tour en 24 heures ; on peut aussi diminuer la vitesse de chauffage : une élévation de température de $0^{\circ}13$ C/minute est employée au lieu de $0^{\circ}3$ C/minute. Les anomalies se situent aux mêmes températures car ces deux vitesses de chauffe sont inférieures à la vitesse critique.

***Comparaison des courbes :
analyse thermique et analyse thermopondérale.***

La courbe d'analyse thermique différentielle donne des renseignements plus nombreux que la courbe thermogravimétrique. Elle met en évidence : d'une part les transformations réversibles, d'autre part les déshydratations. Il faut remarquer que lors d'une déshydratation qui se produit à température inférieure à 100° C, nous pourrons différencier la destruction de l'hydrate d'avec le départ de l'eau. En effet, la vaporisation de l'eau n'est pas instantanée, elle se poursuit après la fin du phénomène de déshydratation. L'allure de la courbe thermique différentielle révèle les deux phénomènes alors que la courbe thermopondérale indique un départ d'eau progressif.

Cependant les courbes : thermique différentielle et thermopondérale sont indispensables et se complètent. En effet, après chaque phénomène endothermique observé à l'analyse thermique différentielle il faut :

1^o Déterminer si nous sommes en présence d'une transformation réversible en enregistrant le refroidissement.

2^o Identifier, dans le cas d'une évolution irréversible, le produit formé par l'analyse thermopondérale et la diffraction X.

CHAPITRE II

Étude des chromates alcalino-terreux.

Bien que de nombreux travaux aient été consacrés aux chromates alcalino-terreux, principalement au chromate de calcium, leur préparation par voie thermique et certaines propriétés (solubilité, évolution thermique...) sont assez mal connues.

Khroustchouff, Martinoff (1) et Mooris (2) ont préparé les chromates alcalino-terreux pour la première fois par voie humide par double décomposition. Bourgeois (3) les aurait obtenus cristallisés en fondant

le chromate de sodium et le chlorure alcalino-terreux correspondant.

On peut les obtenir par oxydation thermique du sesquioxoyle de chrome et l'oxyde alcalino-terreux. Les conditions de préparation du chromate de calcium par cette méthode ont été partiellement étudiées par Vasenine (4) à (6). Le chromate de calcium se forme lors de la préparation du chromate de sodium à partir de la chromite par suite de l'introduction d'une faible quantité de chaux dans le mélange initial : mineraï et carbonate de sodium. Cette formation a suscité de nombreuses recherches, surtout dans les laboratoires industriels. Nous pouvons citer les travaux de Marvin et Udy (7) qui ont étudié l'influence de la température et de la composition des mélanges à oxyder, Averbukh (8) qui a montré l'influence de la gangue de la chromite sur le processus de calcination oxydante des mélanges et Pudovkina (9) qui donne la constitution minéralogique de la masse calcinée. Dans cette préparation à partir du mineraï de chrome, le chromate de calcium n'est présent qu'en quantité faible vis-à-vis du chromate de sodium et, à notre connaissance, les conditions de préparation du chromate de calcium, — par oxydation thermique du mélange : chromite + chaux —, n'ont jamais été étudiées systématiquement. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à préciser cette méthode de préparation.

Le chromate de calcium anhydre forme des cristaux quadratiques jaunes dont la maille élémentaire contient quatre molécules. Clouse a déterminé les paramètres : en 1930 (10) il donne :

$$a = 7,10 \quad c = 6,19 \quad c/a = 0,871$$

et en 1932 (II) il donne :

$$a = 7,25 \pm 2 \quad c = 6,34 \pm 2 \quad c/a = 0,875.$$

Les chromates de strontium et de baryum cristallisent dans le système monoclinique.

A température élevée le chromate de calcium se dissocierait en donnant une série de composés du type général : « $x\text{CrO}_3$, $y\text{Cr}_2\text{O}_3$, $z\text{CaO}$ » (13) à (16). D'après Mylius et von Wrochem (12) il se dissout dans l'eau à raison de 2,27 g pour 100 g de solution saturée à 18° C et sa solubilité décroît à mesure que la température s'élève.

Nous nous sommes proposé la détermination des conditions optimales de préparation du chromate de calcium par voie thermique, à partir du mineraï de chrome. Afin d'interpréter rigoureusement les phénomènes observés il nous a paru indispensable de préciser certaines propriétés du chromate de calcium : structure, solubilité, évolution thermique..., qui sont assez mal connues. La détermination des propriétés physico-chimiques sera effectuée sur du chromate de calcium obtenu par voie humide. Notre étude se divise donc en deux paragraphes :

- Étude du chromate de calcium précipité ;
- Préparation du chromate de calcium par voie thermique.

Cette étude sera chaque fois étendue aux chromates de strontium et de baryum.

A. — Etude des chromates alcalino-terreux précipités.

La réaction de double décomposition entre le chromate de sodium et un chlorure alcalino-terreux :



conduit à un chromate alcalino-terreux précipité qui est purifié par lavage jusqu'à élimination complète des ions Cl^- .

I. — Étude structurale.

1^o CHROMATE DE CALCIUM. — Le chromate de calcium cristallise dans le système quadratique. Clouze (10) et (11) a donné deux groupes de valeurs des paramètres a et c avec une erreur de $\pm 0,02$ Å sur les dernières valeurs publiées. Afin de préciser les paramètres, les diagrammes de poudres, avec le chlorure de sodium comme étalon, ont été obtenus à l'aide du monochromateur à lame de quartz courbée réalisant un rayonnement rigoureusement monochromatique ($\text{CuK}\alpha_1$). Le dépouillement du cliché se fait au microphotomètre et la précision des paramètres est de 0,001 Å. Les indices de Miller des plans successifs sont déterminés à l'aide des abaques de Hull (17) (tableau I).

TABLEAU I

N° des raies	Intensité	Indices de Miller des plans
1	TF	200
2	tf	002
3	M	121
4	TF	112
5	f	220
6	F	202
7	f	301
8	TF	132
9	M	400
10	f	240

Notation des intensités :

TF = très forte, F = forte, M = moyenne, f = faible, tf = très faible.

Les valeurs des paramètres déduites du dépouillement du cliché sont :

$$\begin{aligned}a &= b = 7,229, \\c &= 6,281, \\c/a &= 0,869.\end{aligned}$$

On constate que les paramètres se situent entre ceux publiés par Clouse en 1930 et 1931. Par contre le rapport c/a est inférieur à ceux indiqués par cet auteur.

2^o CHROMATES DE STRONTIUM ET DE BARYUM. — Les chromates de strontium et de baryum cristallisent dans le système monoclinique. La complexité du diagramme X ne nous a pas permis de déterminer les paramètres de la maille élémentaire.

II. — *Évolution thermique des chromates alcalino terreux « précipités ».*

1^o MISE EN ÉVIDENCE D'EAU « CHIMISORBÉE ». — a) *Chromate de calcium.* — α) Le chromate de calcium précipité et séché à l'air est étudié à l'analyse thermique différentielle et à la thermobalance jusqu'à 700° C. Les résultats sont exprimés par les courbes a et b , fig. 1.

L'analyse thermopondérale montre un départ progressif d'eau qui n'est complet qu'à 525° C. Ce phénomène est endothermique comme l'indique l'analyse thermique différentielle. Le chromate de calcium précipité et séché à l'air contient une quantité d'eau variable avec l'échantillon mais voisine de 5 p. 100 en poids, quantité qui correspondrait approximativement à celle de l'hydrate $\text{CaCrO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Cependant nous ne sommes pas en présence d'un hydrate défini car les diagrammes X du chromate précipité et du chromate calciné à 600° sont identiques. En effet, le dépouillement des clichés conduit aux mêmes paramètres :

$$\begin{aligned}a &= b = 7,229, \\c &= 6,281.\end{aligned}$$

A 100° C il reste environ 2 p. 100 d'eau et pour obtenir CrO_4Ca anhydre il est indispensable de chauffer jusqu'à 525° C ; on aurait pu croire, en effet, que le maintien à une température supérieure à 100° C (200° C par exemple) conduirait à une déshydratation complète. En maintenant, lors d'une analyse thermopondérale, la température à 200° C, nous n'enregistrons pas de variation de poids (fig. 2). D'autre part, le phénomène n'est pas réversible. En effet, le chromate de calcium calciné à 600° C s'il est mis dans l'eau ne reprend pas l'eau qu'il a perdu et ceci bien que le contact solide liquide soit assuré par agitation continue. En effet, après 60 jours de contact, le composé étudié à l'analyse thermo-

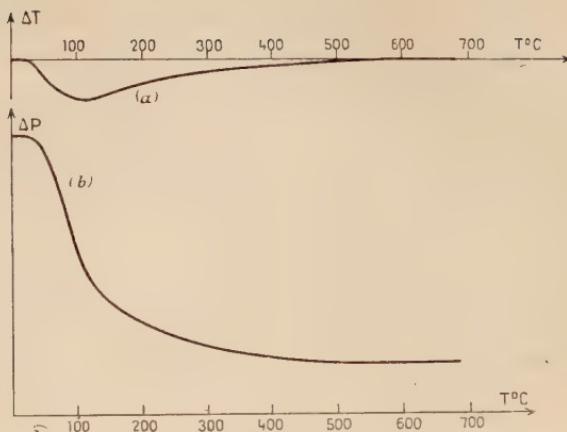


Fig. 1.

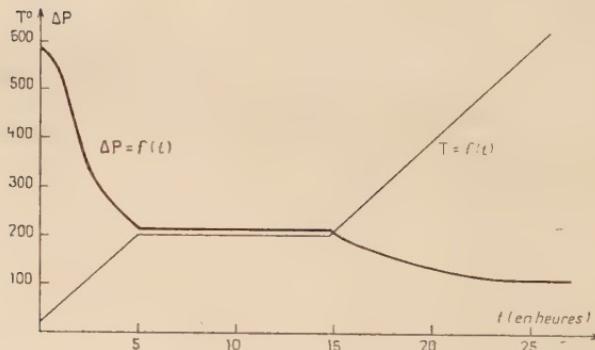


Fig. 2.

pondérale ne révèle aucune perte de poids par élévation de la température. Le chromate de calcium ne s'est donc pas réhydraté.

Il semblerait que le chromate de calcium précipité soit lié à une certaine quantité d'eau bien que celle-ci ne fasse pas partie intégrante de la molécule. Il était intéressant de vérifier si ce phénomène existe lorsque le chromate de calcium est obtenu par calcination d'un hydrate défini. C'est dans ce but que nous avons étudié le chromate de calcium monohydraté.

β) *Étude du composé CrO₄CaH₂O.* — Le monohydrate est obtenu par cristallisation à 70° C d'une solution de chromate de calcium.

L'hydrate $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est identifié par diffraction X : il cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned}a &= 7,99, \\b &= 12,97, \\c &= 8,11.\end{aligned}$$

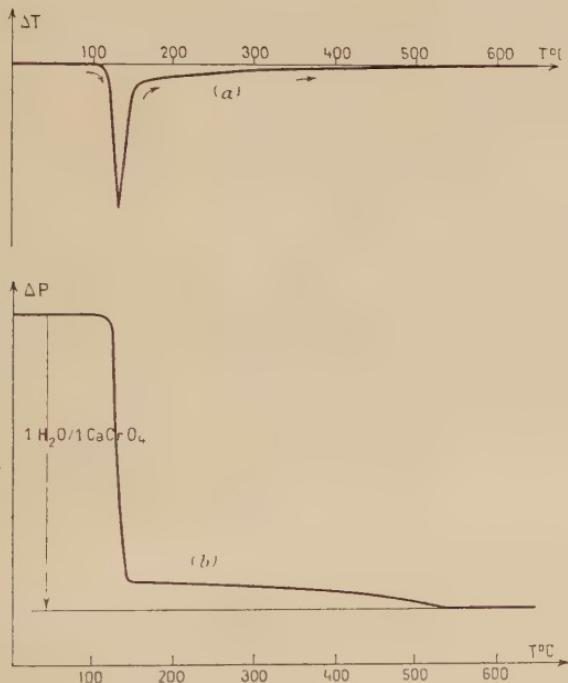
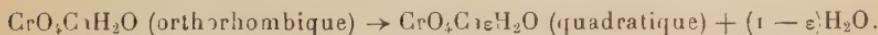


Fig. 3.

L'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale permettent de suivre l'évolution de l'hydrate (fig. 3 — a — b). De 116°C à 146°C nous sommes en présence de la transformation :



A 146°C la transformation est complète. En effet, l'étude par diffraction X montre uniquement le composé CrO_4Ca . Cependant, il faut atteindre encore 525°C pour que le départ d'eau soit complet. Comme dans le cas de CaCrO_4 précipité, les cristaux quadratiques de CaCrO_4 qui sont en présence d'eau au moment de leur formation en retiennent une certaine quantité.

b) *Généralisation aux chromates de strontium et de baryum.* — Les chromates de strontium et de baryum montrent les mêmes phéno-

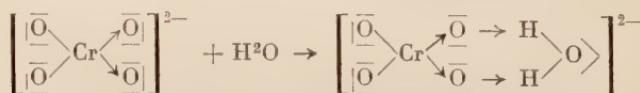
mènes. Cependant on constate une diminution de la température à laquelle le chromate vraiment anhydre est obtenu : chromate de strontium 410° C, chromate de baryum : 300° C.

c) *Interprétation des résultats.* — L'eau contenue dans CrO₄Ca n'est pas de l'eau de constitution proprement dite. On pourrait penser que les molécules d'eau sont adsorbées superficiellement. En effet, les chromates sont à l'état de poudres présentant une grande surface. Or, il existe à la surface des solides un champ électrique susceptible d'attirer les molécules polaires et en particulier l'eau. Ainsi il se formerait une couche plus ou moins complète de molécules d'eau, ce qui expliquerait les variations observées de la teneur en eau d'une préparation à l'autre. Vraisemblablement nous sommes en présence d'un phénomène de surface mais il est peu probable que les liaisons soient uniquement physiques. En effet, l'adsorption physique est un phénomène de basse température et les liaisons sont extrêmement faibles. Or, le départ de l'eau nécessite une élévation de température importante ; il pourrait donc y avoir une liaison par électrons à la surface du solide entre une molécule d'eau et une mo'écule de chromate. L'eau serait alors adsorbée chimiquement ou « chimisorbée ». Des considérations thermodynamiques montrent que la liaison des molécules chimisorbées est en général 10 à 20 fois plus importante que la liaison des molécules adsorbées physiquement, ce qui expliquerait la nécessité d'une élévation de la température pour éliminer la totalité de l'eau.

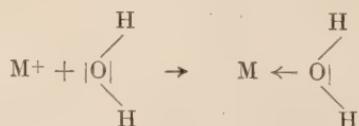
L'eau se lie-t-elle à l'anion ou au cation ?

Une molécule d'eau peut se lier à l'anion par liaison hydrogène au cation lorsque l'oxygène de l'eau joue le rôle de donneur vis à-vis du cation.

L'anion (CrO₄)²⁻ est identique à (SO₄)²⁻. Or (SO₄)²⁻ pourrait donner avec l'eau un anneau coordonné par liaison hydrogène (20). Peut-on étendre cette hypothèse au chromate dans le cas de l'eau chimisorbée ? Nous aurions le schéma suivant :



Dans ce cas les trois chromates alcalinoterreux seraient obtenus anhydres à la même température ou presque ; or nous constatons un abaissement de la température de déshydratation ; il est probable que la molécule d'eau se lie au cation alcalino-terreux :



Cette hypothèse explique bien lorsqu'on envisage les chromates de Ca, Sr, Ba la diminution de la température de déshydratation. En effet, lorsqu'on passe du Ca au Sr et au Ba, le noyau s'entoure d'une couche électronique supplémentaire, le rayon augmente par effet écran, la force électro-attractrice du cation diminue : la liaison s'affaiblit donc.

Nous avons vu que cette eau chimisorbée ne modifie pas les constantes cristallographiques des chromates puisque c'est un phénomène de surface, par contre, nous allons voir qu'elle modifie leurs propriétés physiques et en particulier la solubilité et la vitesse de dissolution dans l'eau.

d) *Influence de « l'eau chimisorbée » par le chromate de calcium sur la solubilité et la vitesse de dissolution dans l'eau.* — a) *Vitesse de dissolution.* — Les essais sont effectués en utilisant de l'eau distillée et du chromate de calcium précipité qui est soit séché à l'air, soit calciné à 600° C. Le chromate de calcium et l'eau sont introduits dans un vase hermétiquement clos. L'agitation est assurée par un agitateur électro-magnétique.

Les résultats sont exprimés par les valeurs portées dans les tableaux II et III qui nous ont permis de tracer les courbes représentant la variation du poids dissous en fonction du temps (fig. 4). Les poids sont rapportés à CrO₄Ca pur et sec en grammes pour 100 g de la solution à 20° C.

TABLEAU II

Chromate de calcium séché à l'air.

Temps.	1,30 h	3 heures	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
g CrO ₄ Ca pour 100 g de sol.	1,242	1,419	1,980	2,134	2,220	2,308
Temps.	6	8	10	12	14	16
g CrO ₄ Ca pour 100 g de sol.	2,412	2,502	2,565	2,624	2,653	2,669
Temps.	18	20	25	30	45	20 mois
g CrO ₄ Ca pour 100 g de sol.	2,692	2,707	2,708	2,709	2,709	2,715

TABLEAU III
Chromate de calcium calciné à 600° C.

Temps en jours	2	4	6	8	10	11 *	15
g CrO ₄ Ca pour 100 g de sol.	1,071	1,412	1,653	1,842	1,977	2,037	2,196
Temps.	20	25	30	35	40	65	20 mois
g CrO ₄ Ca pour 100 g de sol.	2,273	2,312	2,324	2,331	2,334	2,334	2,338

Fig. 4.

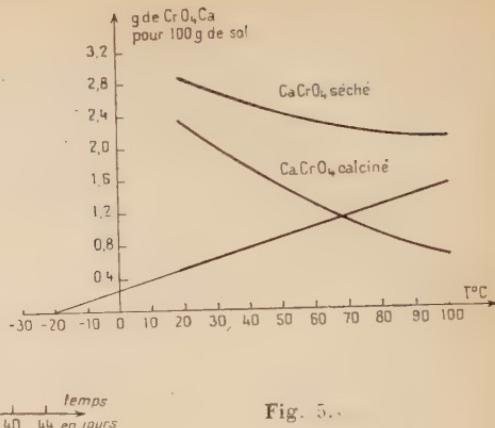
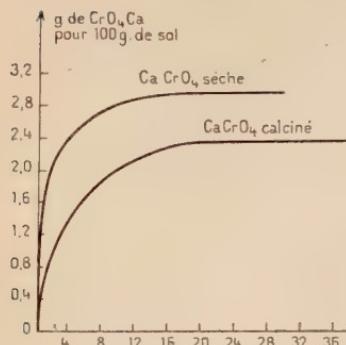


Fig. 5..

CONCLUSION. — La vitesse de dissolution dans l'eau du chromate de calcium précipité séché à l'air est plus grande que celle du chromate préalablement calciné à 600° C. Cependant dans les deux cas elle est extrêmement lente ; en effet 40 à 60 jours sont nécessaires pour atteindre l'équilibre.

La solution saturée à 20° C contient :

2,715 g de CrO₄Ca pour 100 g de solution dans le premier cas.

2,338 g de CrO₄Ca pour 100 g de solution dans le deuxième cas.

A 20° C la densité des solutions saturées est respectivement égale à : 1,028 et 1,024.

Après 60 jours au contact de l'eau le chromate de calcium, qui avait été préalablement porté à 600° C, ne s'est pas réhydraté.

b) *Variation de la solubilité avec la température.* — La variation de solubilité est étudiée dans un thermostat, chauffé électriquement, avec bain d'huile de paraffine et agitation continue. La régulation de la température est assurée par un « bilame ». Deux thermomètres plongent respectivement dans le bain et dans la solution : ils doivent indiquer la même température.

Les résultats sont exprimés en grammes de CrO₄Ca pur pour 100 g de solution dans le tableau IV : chromate séché à l'air et le tableau V : chromate calciné à 600° C. Les courbes correspondantes (fig. 5) montrent la variation de la solubilité avec la température.

TABLEAU IV
CrO₄Ca précipité séché.

Température	20°	40°15	60°	80°20	100°
g de CrO ₄ Ca pour 100 g de sol .	2,715	2,483	2,266	2,143	2,091

TABLEAU V

 CrO_4Ca calciné à 600° .

Température	20°	$40^\circ 05$	$60^\circ 15$	$80^\circ 20$	100°
g de CrO_4Ca pour 100 g de sol.	2,338	1,745	1,288	0,922	0,661

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET CONCLUSION. — La solubilité du chromate de calcium diminue lorsque la température s'élève, mais cette diminution est plus importante pour le chromate de calcium calciné à 600° C. La différence de solubilité est une fonction linéaire de la température (fig. 5). En admettant que la différence de solubilité reste linéaire pour des températures inférieures à 20° C, l'extrapolation vers les basses températures montre que cette droite coupe l'axe des températures à -20° C. Il existerait une température $T_0 = -20^\circ$ C à laquelle la chimisorption de l'eau par le chromate de calcium s'annulerait. Dans ces conditions le chromate de calcium précipité à -20° C serait anhydre. La vérification expérimentale n'est pas réalisable car il y a cristallisation de glace ou de chromate de sodium hydraté. Cependant, théoriquement cette hypothèse peut être retenue. En effet, le phénomène de chimisorption ne débute qu'à partir d'une température T_0 qui est la température de transition entre l'adsorption physique et l'adsorption activée. Cette remarque confirmerait la présence d'eau chimisorbée.

2^e ÉVOLUTION THERMIQUE DES CHROMATES ALCALINO-TERRREUX « CALCIINÉS ». — Cette étude est faite entre 20° C et 1600° C, à l'aide de l'analyse thermique différentielle. Le contrôle des composés est effectué par l'analyse chimique et par diffraction X.

a) *Chromate de calcium.* — La courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 6) révèle l'existence d'une anomalie qui débute à 1000° C, atteint son maximum à 1040° C, décroît très rapidement jusqu'à 1096° C et ensuite diminue très lentement en fonction de la température. Nous sommes en présence de deux phénomènes :

— A 1000° C fusion du chromate de calcium qui est un phénomène réversible et qui peut être observé directement.

— Au-delà de 1000° C le chromate fondu se décompose pour former du chromite de calcium. Cette réaction d'abord rapide se ralentit et il faut atteindre 1500° C pour que le chromate soit complètement décomposé. L'étude par diffraction X d'une série de composés obtenus par calcination du chromate de calcium de 1000° C à 1500° C montre que les raies correspondant à CrO_4Ca s'affaiblissent progressivement tandis qu'apparaissent et s'intensifient les raies correspondant au

chromite. Nous n'avons observé aucun déplacement des raies de diffraction qui montreraient la présence de solutions solides, ni la présence d'autres raies indiquant de nouvelles phases. De nombreux auteurs ont décrit des composés intermédiaires de formule générale $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x(\text{CrO}_3)_y$, $(\text{CaO})_z$, qui, d'après Watson (14), ne seraient pas des composés définis mais une série de solutions solides. Les diagrammes X nous permettent de rejeter cette hypothèse.

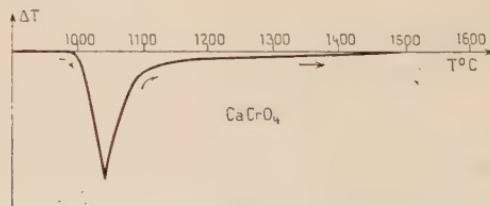


Fig. 6.

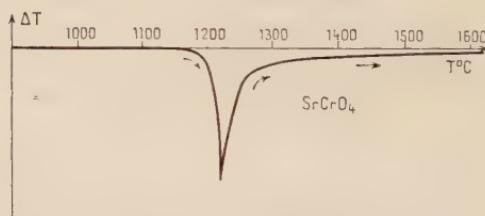


Fig. 7.

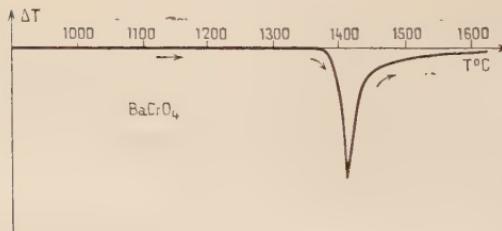


Fig. 8.

b) *Généralisation aux chromates de strontium et de baryum.* — L'analyse thermique différentielle effectuée sur les chromates de strontium et de baryum calcinés à 600° C permet d'enregistrer des phénomènes analogues à ceux donnés par le chromate de calcium.

Pour le chromate de strontium (fig. 7) l'évolution débute à 1190° C, atteint son maximum à 1220° C, se ralentit mais ne se termine qu'à très haute température. Dans le cas du chromate de baryum (fig. 8) le phénomène endothermique débute à 1380° C, se développe jusqu'à

1410° C puis s'atténue jusqu'à 1440° C. l'évolution n'est pas terminée à 1600° C.

L'interprétation des résultats se fait comme dans le cas du chromate de calcium.

Après fusion, les chromates alcalino-terreux se décomposent pour former les chromites correspondants. La vitesse de la réaction décroît rapidement et la décomposition n'est totale qu'à très haute température.

CONCLUSION. — L'étude de l'évolution thermique des chromates alcalino-terreux obtenus par double décomposition a permis de mettre en évidence l'existence d'eau chimisorbée à la surface du solide, eau liée vraisemblablement aux atomes du métal alcalino-terreux. Cette eau modifie les propriétés physiques des chromates, en particulier la solubilité et la vitesse de dissolution dans l'eau (cas du chromate de calcium). Cette eau ne fait pas varier les constantes cristallographiques des chromates.

Le chromate de calcium cristallise dans le système quadratique, les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$a = b = 7,229, \quad c = 6,281, \quad c/a = 0,869.$$

Les chromates de calcium, strontium et baryum ne perdent leur eau chimisorbée qu'à 525° C, 410° C et 300° C. Calcinés à ces températures et remis au contact de l'eau celle-ci n'est plus « chimisorbée » : le phénomène n'est pas réversible.

Leurs points de fusion respectifs sont : 1000° C, 1190° C et 1380° C. Ils se décomposent à partir de ces températures pour former les chromites correspondants. La vitesse de la réaction décroît rapidement et la décomposition n'est totale qu'à très haute température. Nous notons une élévation de la température de décomposition des chromates de calcium, strontium et baryum. La stabilité croît donc dans le même sens, comme pour les sulfates alcalino-terreux.

B. — Préparation des chromates alcalino terreux par voie sèche.

Le but de cette étude est la recherche des conditions optima de préparation du chromate de calcium, de baryum et de strontium à partir du minerai de chrome ; « la chromite ». Dans un premier paragraphe, nous examinerons l'action de CaO sur Cr₂O₃, étude qui facilitera nos recherches.

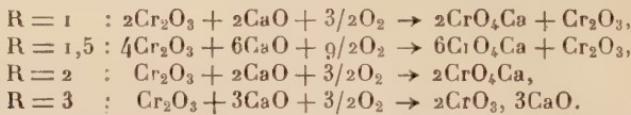
I. — *Oxydation thermique des mélanges : « $x\text{Cr}_2\text{O}_3 + y\text{CaO}$ ».*

Pour étudier l'oxydation thermique de l'oxyde de chrome en présence d'oxyde de calcium, nous avons utilisé de la chaux en poudre R. P. (Prolabo) et du sesquioxyde de chrome préparé par calcination de l'hydroxyde précipité.

Nous avons effectué des mélanges dont le rapport moléculaire $R = \text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ est égal à :

1, 1,5, 2 et 3.

Les composés sont intimement mélangés et chauffés à 900° C dans un courant d'air (la température de « cuisson » doit être inférieure à la température de décomposition du chromate de calcium). Après 24 heures de chauffe, le mélange est broyé au mortier d'agate afin de l'homogénéiser. La progression de l'oxydation est contrôlée par diffraction X. Cette opération est répétée 15 à 20 fois afin d'obtenir un diagramme X dont l'aspect ne change plus. Le dépouillement des clichés de rayons X permet de donner le processus d'oxydation thermique de Cr_2O_3 en présence de CaO :



Ce processus confirme celui publié par Vasenine (6).

II. — *Préparation du chromate de calcium à partir de chromite naturelle + oxyde de calcium.*

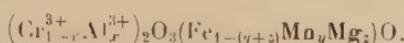
La complexité des mélanges ne nous permet pas de faire de contrôle par des méthodes physiques (rayons X, analyse thermique différentielle). L'analyse chimique sera seule mise à contribution pour étudier le processus de formation de chromates.

Afin d'avoir des résultats reproductibles, nos recherches seront effectuées avec le même minéral : chromite dite « riche de Tiebaghi », ayant la composition pondérale suivante :

Cr_2O_3	52,00	p. 100
SiO_2	4,14	"
Al_2O_3	11,06	"
FeO	12,06	"
Fe libre	Traces (provenant des broyeurs)	
MgO	18,54	"
MnO	0,22	"
TiO_2	0,12	"
CaO	0,00	"
P_2O_5	0,00	"

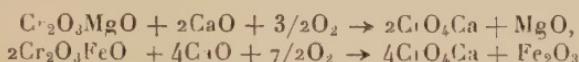
Refus tamis n° 200 (AFNOR module 20) = 22,4 p. 100.

L'analyse de ce minéral montre que le fer est en quantité insuffisante pour former le composé $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FeO}$. En réalité nous sommes en présence d'une solution solide du type :



Afin de simplifier l'écriture des réactions, nous considérerons le minéral comme un mélange : de chromites de fer et de magnésium en solution solide et de gangue.

a) RÉACTION, BUT DE L'ÉTUDE. — La réaction globale du procédé est la suivante :



Nous sommes en présence de trois phénomènes concomitants :

- dislocation du spinelle avec formation de $\text{Cr}_2\text{O}_3x\text{CaO}$;
- oxydation des composés $\text{Cr}_2\text{O}_3x\text{CaO}$ en chromate de calcium ;
- oxydation du fer en Fe_2O_3 .

Nous nous proposons de trouver un mélange idéal :

chromite + chaux (CaO ou CO_3Ca) + adjutants

afin qu'après oxydation thermique, la chromite soit totalement décomposée et que le rendement d'oxydation de Cr^+ en Cr^{6+} soit le plus élevé possible. Nous devons donc déterminer :

- la composition du mélange ;
- la composition de la phase gazeuse ;
- la température de « chauffage » ;
- le temps de réaction.

b) DÉTAILS OPÉRATOIRES. — Préparation des mélanges. — Les produits mélangés au mortier sont introduits dans un flacon avec des billes de verre. Le flacon, placé horizontalement, est soumis à une double rotation : une rotation autour de son axe de symétrie et une rotation excentrique. Ainsi, on obtient une homogénéité parfaite au bout de 2 heures.

La « cuisson » est effectuée dans un four électrique à résistance qui permet de travailler dans la zone de température 20°C - 900°C avec régulateur de température (pyromètre Chevenard) et dans un four à baguettes pour les températures supérieures. Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un couple Pt/Pt-Rh. Les essais sont effectués dans une capsule en platine permettant de traiter environ 10 g du mélange.

Un courant d'air sec (séchage sur chlorure de calcium et acide sulfurique) est envoyé dans le tube laboratoire (tube en porcelaine étanche).

en régime turbulent. Le nombre de Reynolds est de 40 000, donc 10 fois supérieur à la limite : régime transitoire, régime turbulent.

c) ANALYSE DES MASSES CUITES. — Les « masses oxydées » sont caractérisées par :

R_0 = rendement d'oxydation ;

R_1 = rendement de décomposition de la chromite.

R_0 = pourcentage de chrome qui se trouve à l'état « Cr^{6+} » par rapport au chrome total.

R_1 = pourcentage de chrome à l'état « Cr^{6+} » et à l'état « Cr^{3+} » autre que le composé $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FeO}$: c'est le chrome des chromites de calcium et des complexes $(\text{CrO}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ (alcali), attaqué par l'acide chlorhydrique.

Le chrome à l'état de Cr^{6+} et Cr^{3+} (Cr^{3+} autre que $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FeO}$) est solubilisé dans l'acide chlorhydrique dilué, le dosage direct de Cr^{6+} et le dosage de Cr^{6+} et Cr^{3+} après oxydation de Cr^{3+} en Cr^{6+} sont effectués par volumétrie à l'aide d'une solution de sel ferreux en présence de diphenylamine sulfonée.

Le chrome total est obtenu par attaque du mélange par le peroxyde de sodium fondu dans un creuset de nickel.

Tous les dosages sont effectués en double.

Nous allons exposer les différents essais montrant l'influence :

- de la composition du mélange ;
- de la température de « cuisson » ;
- d'adjutants.

1^o COMPOSITION DU MÉLANGE

Nous appellerons « alcali en quantité théorique », l'alcali nécessaire pour neutraliser tous les oxydes acides en obtenant les composés simples suivants : CrO_3CaO , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CaO}$, SiO_2CaO , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaO}$, TiO_2CaO , ce qui représente 0,961 mole de chaux pour 100 g de chromite. En réalité les composés obtenus sont plus complexes et dépendent des conditions opératoires (formation de SiO_2yCaO , $\text{Al}_2\text{O}_3y\text{CaO}$, silicoaluminates...).

Le calcium sera introduit soit à l'état de CaO , de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou de CO_3Ca . Cependant, comme on opère généralement à 1 000°C, c'est à l'état de CaO que le calcium agit.

a) Influence du pourcentage de calcium.

La cinétique des réactions est étudiée à 1 000°C.

1) Composition des mélanges étudiés. — Nous considérerons les trois mélanges suivants :

— Mélange I : 1Ca pour 1Cr, soit un défaut de calcium de 28,7 p. 100 sur la quantité théorique.

— Mélange II : la quantité théorique.

— Mélange III : 1Ca pour 1 atome d'élément qui donne un oxyde acide (Cr, Si, Al, Fe, Ti), soit un excès de 20,4 p. 100 sur la quantité théorique.

Le calcium est introduit à l'état de carbonate précipité (CO_3Ca Pro-labo).

2) *Résultats* (fig. 9). — Les courbes, fig. 9, représentent les résultats. En abscisse, nous avons porté les temps de contact, et, en ordonnée, le rendement R_0 ou R_1 . Les rendements R_0 et R_1 croissent rapidement pendant les trois premières heures ; ensuite, ils tendent vers une limite. Les réactions sont pratiquement terminées au bout de 12 à 15 heures.

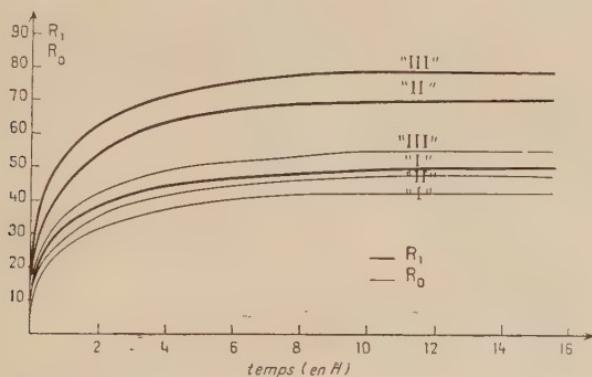


Fig. 9.

Le tableau VI donne les résultats obtenus après 1 heure et 10 heures de contact.

TABLEAU VI

Temps de contact .	1 heure		10 heures	
	R_0	R_1	R_0	R_1
Mélange I . . .	26,00	30,20	42,75	49,45
Mélange II . . .	28,35	45,15	48,65	70,75
Mélange III . . .	34,35	55,10	55,25	79,55

On constate que les rendements de décomposition de la chromite (R_1) et d'oxydation en chromate (R_0) sont proportionnels à la quantité de chaux ajoutée; cependant R_0 croît moins vite que R_1 , ce qui nous permet de supposer :

- une mauvaise diffusion de la chaux,
- une mauvaise diffusion de l'oxygène.

b) *Mise en évidence de la mauvaise diffusion de la chaux et de l'oxygène (fig. 10).*

La cinétique des réactions est étudiée à 1000° C sur le mélange chromite-CaO en quantité théorique.

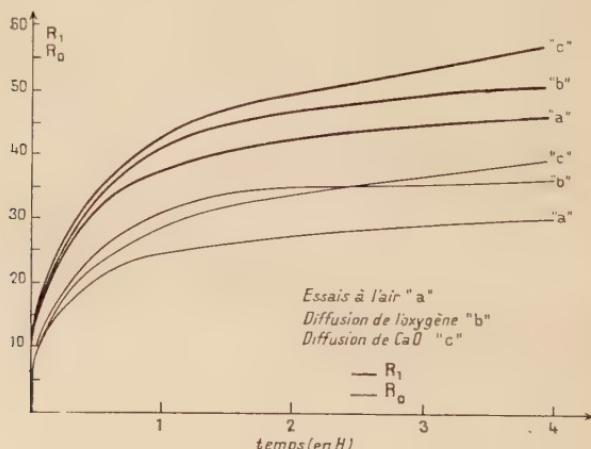


Fig. 10.

1. Dans une première série d'essais, nous remplaçons l'air par un courant « d'oxygène pur ».

Pendant les deux premières heures, nous notons une augmentation progressive du rendement d'oxydation R_0 par rapport au traitement par l'air. Enfin, la diffusion de l'oxygène ne semble plus jouer beaucoup et les deux courbes $R_0 = f(T)$ se déplacent parallèlement.

On constate également un accroissement du rendement de décomposition de la chromite R_1 . Ce phénomène est très explicable : en effet, lors de l'oxydation en chromate de certains chromites tel que $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ (22) (23), il y a libération de CaO qui peut, à son tour, réagir sur $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Cependant, R_1 croît moins vite que R_0 (gain à l'équilibre : 8 p. 100).

2. La mauvaise diffusion de la chaux est mise en évidence en porphyrisant la masse traitée au mortier d'agate tous les $1/4$ d'heure. On constate que R_0 et R_1 augmentent assez rapidement pendant les deux premières heures pour croître ensuite linéairement. Dans la partie linéaire des courbes, nous avons approximativement les équations suivantes :

$$\begin{aligned} R_0 &= 2,3t + 30, \\ R_1 &= 3,5t + 43. \end{aligned}$$

t représente le temps.

Si les variations de R_0 et R_1 restaient linéaires, il faudrait, dans ces conditions expérimentales, 17 heures pour décomposer toute la chromite et 31 heures pour l'oxyder complètement en chromate, temps qui restent extrêmement longs.

3. Nous aurions intérêt :

- à brasser la masse traitée pendant la « cuisson » ;
- à avoir des particules très fines pour favoriser la diffusion.

c) *Influence de la grosseur des particules.*

Les essais sont effectués à $1\ 000^\circ\text{C}$ sur un mélange : chromite-CaO en quantité théorique. La chromite et la chaux sont préalablement tamisées au tamis n° 300.

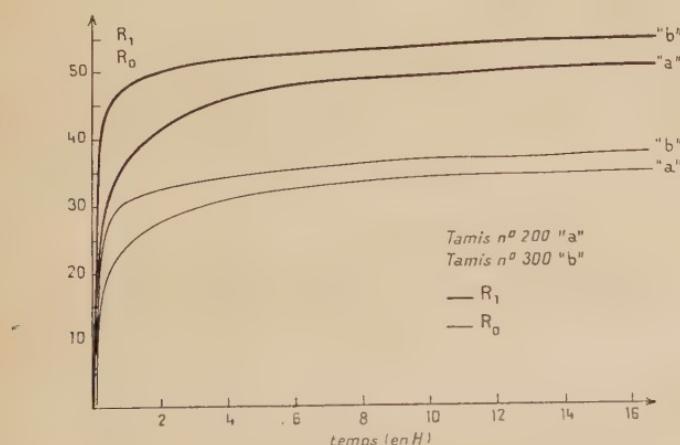


Fig. 11.

1. *Résultats* (fig. 11). — Nous constatons :

- α) en fin de réaction, un gain moyen de 9,50 p. 100 sur R_0 et R_1 ;
- β) que l'augmentation des rendements est maximum au bout de la

première heure : 32 p. 100 pour R_1 et 29 p. 100 pour R_0 . Le coefficient angulaire de la tangente à la courbe pendant la première heure est très grand. Donc nous enregistrons un gain sérieux sur le temps de contact. La courbe de la variation de R_1 présente une véritable « cassure » au bout de 1 heure.

2. Conclusion. — Il y a un avantage très net à tamiser les produits au tamis n° 300 car on constate une augmentation remarquable des rendements qui est maximum au bout de 1 heure. La finesse des produits traités est telle qu'on ne peut pas espérer les broyer plus finement. Cependant, nous allons voir que nous pouvons indirectement agir sur la grosseur des particules.

d) Comparaison de l'action de CaO et CO_3Ca .

Les essais ont lieu à 1 000° C dans un courant d'air sec sur un mélange : chromite-chaux ou carbonate de calcium (précipité ou naturel) en quantité théorique. Les produits sont tamisés au tamis n° 200.

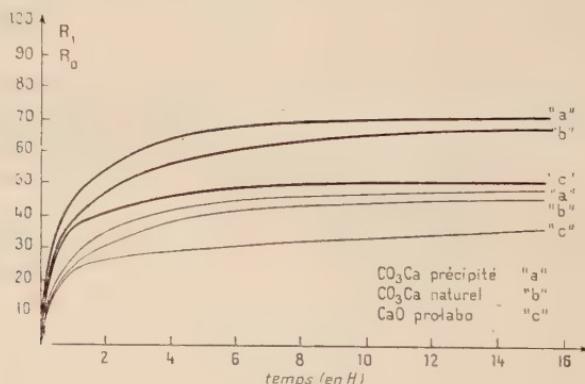


Fig. 12.

1. Résultats (fig. 12). — Les rendements obtenus avec le carbonate de calcium précipité sont très supérieurs à ceux enregistrés avec la chaux (à l'équilibre, gain de 37,5 p. 100 sur R_0 et de 37 p. 100 sur R_1). Le carbonate de calcium qui se décompose à 900° C fait « exploser » la molécule et donne de la chaux très finement divisée, à grande surface douée d'une grande réactivité.

Le carbonate de calcium naturel donne également d'excellents résultats (gain de 29,2 p. 100 sur R_0 et 29,8 sur R_1). Il est normal que le carbonate de calcium naturel qui contient des impuretés et qui a des grains plus gros, donne, à quantité égale, des résultats légèrement inférieurs à ceux observés avec le carbonate de calcium précipité ($\text{CO}_3\text{Ca Prolabo}$).

Contrairement à ce que nous avions pensé, la chaux hydratée n'augmente pas les rendements du fait de sa déshydratation : elle se déhydrate vers 580° C à une température où la réaction d'oxydation ne peut se faire. Le réseau de CaO peut se réorganiser et ainsi la chaux perd sa réactivité.

Les rendements R_0 et R_1 correspondant au mélange chromite-carbonate, croissent régulièrement alors que les courbes relatives au mélange : chromite-chaux présentent un coude prononcé au bout de 1 heure. En effet, la réaction :



est lente et ne doit pas intervenir. Le carbonate de calcium se décompose avant d'attaquer la chromite. Dans ces conditions, la production de gaz carbonique, lors de la décomposition du carbonate de calcium est telle que la « masse est noyée » dans le gaz carbonique et l'oxygène n'arrive pas immédiatement au contact du mélange. Il se produit progressivement un « lavage » de l'atmosphère. Ce phénomène explique la régularité des courbes obtenues avec le carbonate puisque l'oxydation thermique de la chromite en chromate est conditionnée par la quantité d'oxygène présente au contact de la masse.

2. Conclusion. — Il faut préférer le carbonate de calcium à la chaux.

2° INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

L'influence de la température est étudiée de 500° C à 1 200° C dans les conditions suivantes :

- mélange : chromite-CaO (en quantité théorique) ;
- atmosphère : air sec ;
- temps de contact : 1 heure.

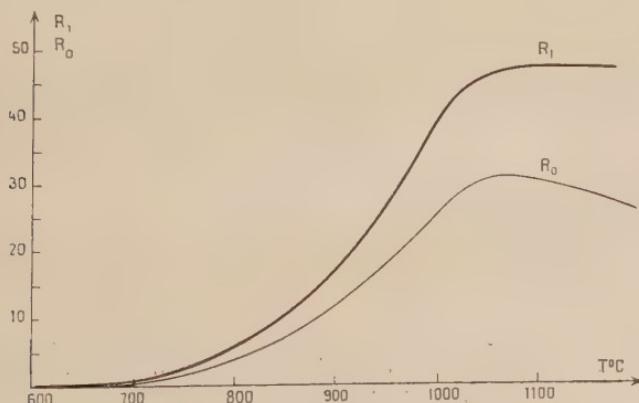


Fig. 13.

1. *Résultats* (fig. 13). — Les réactions de décomposition de la chromite et d'oxydation en chromate débutent à 700° C. Les vitesses croissent fortement jusqu'à 1 000° C. Le rendement de décomposition tend vers une limite à 1 100° C alors que le rendement d'oxydation diminue à partir de 1 050° C. Si la température est supérieure à 1 050° C, on note en effet la formation de croûtes qui freinent la diffusion de l'oxygène. D'autre part, nous sommes dans le domaine d'instabilité du chromate qui donne du chromite de calcium d'où baisse du rendement d'oxydation.

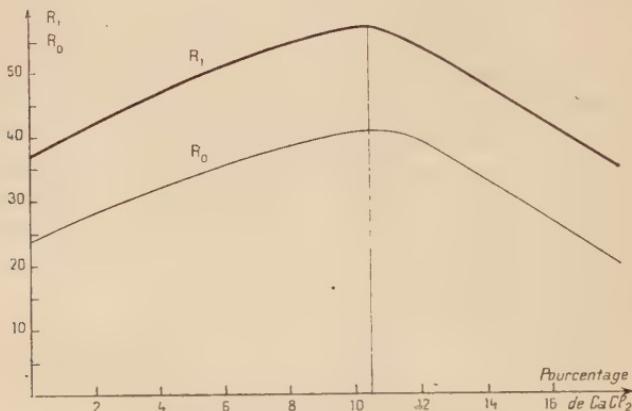


Fig. 14.

2. *Conclusion*. — Le traitement de « cuisson » devra s'effectuer à 1 050° C. Si l'on joint ce résultat à l'étude de la composition on fixera ainsi les conditions de traitement : mélange de chromite et de carbonate de calcium en quantité théorique, les produits étant tamisés au tamis n° 300. La « cuisson » est effectuée à 1 050° C.

Cependant, les rendements restent faibles ; R_1 et R_0 ne dépassent pas respectivement 80 p. 100 et 70 p. 100. Pour les augmenter, il est donc indispensable de trouver des adjuvants.

3^e ÉTUDE DES ADJUVANTS

Nous pouvons modifier la composition :

- de la phase solide ;
- de la phase gazeuse.

A) *MODIFICATION DE LA PHASE SOLIDE*. — a) *Adjonction de chlorure de calcium*. — Les essais sont effectués à 1 000° C avec un mélange : chromite-CaO en quantité théorique, auquel on ajoute du chlorure de calcium. Le temps de contact est de 1 heure.

1) *Résultats.* — Les résultats sont exprimés par les courbes figure 14. En ordonnée, nous avons porté les rendements, et, en abscisse, le pourcentage en poids de chlorure de calcium. Le tableau VII donne quelques chiffres obtenus.

TABLEAU VII

p. 100 de CaCl_2	0	10,5	18
R_0	24,80	41,00	20,10
R_1	37,45	56,75	35,30

Lorsque le poids de CaCl_2 représente 10,5 p. 100 du mélange initial, nous notons un maximum de R_0 et R_1 avec un gain :

- de 65,70 p. 100 sur R_0 ;
- de 51,40 p. 100 sur R_1 .

2) *Explication du phénomène.* — Le chlorure de calcium finement divisé est réparti d'une manière homogène dans tout le mélange. Or, le chlorure de calcium anhydre fond à 77°C . Donc à 1000°C , température des essais, nous avons des gouttelettes de liquide dans toute la masse. Chaque gouttelette s'enrobe d'une pellicule de mélange. Or, le chlorure de calcium liquide est ionisé et vraisemblablement il joue le rôle de solvant de la chaux, phénomène qui active la réaction. Lorsque le pourcentage de chlorure de calcium croît, la quantité de mélange au contact du milieu ionisant est plus importante et on doit noter une augmentation des rendements. Le nombre de gouttelettes augmente jusqu'à ce qu'elles se touchent pour former une masse « en fusion pâteuse » qui s'oppose à la diffusion de l'oxygène. Pour des teneurs en chlorure de calcium supérieures on doit enregistrer une diminution rapide des rendements.

3) *Conclusion.* — Le chlorure de calcium s'avère un agent d'activation excellent. Cependant, il introduit des ions Cl^- qui pourraient être gênants dans les traitements ultérieurs. Nous devons donc trouver des adjuvants qui n'introduisent pas d'anion. Deux solutions se présentent :

- les nitrates;
- les carbonates.

Les nitrates seraient très intéressants car leur décomposition fournit de l'oxygène favoriserait l'oxydation de Cr^{3+} . Cependant leur utilisation conduit à la perte totale de l'azote qu'ils contiennent. En effet, les oxydes de l'azote ne peuvent pas être récupérés dans les gaz

où ils sont très dilués. L'utilisation des nitrates ne conduit pas à une opération rentable ; nous examinerons uniquement le cas des carbonates.

β) *Adjonction de carbonate de sodium.* — Les essais sont effectués à 1025° C en atmosphère air sec, le temps de contact étant de 1 heure.

Le mélange est constitué de chromite — CaO ou CO_3Ca (en quantité théorique). A ces mélanges, nous avons ajouté du carbonate de sodium.

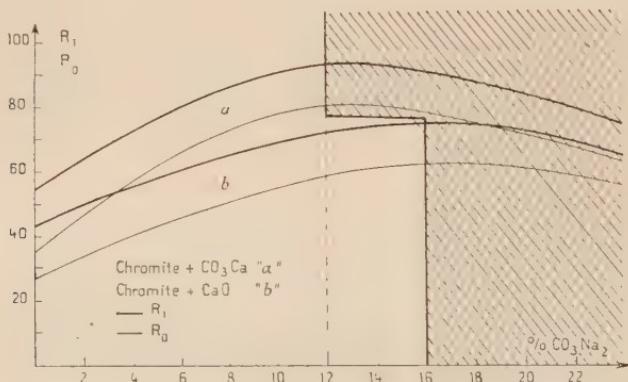


Fig. 15.

1) *Résultats.* — Les résultats sont exprimés par les courbes de la figure 15. Nous avons porté en abscisse le pourcentage pondéral de CO_3Na_2 par rapport au mélange total et en ordonnée les rendements.

a) Nous notons les maxima des rendements pour :

— 12 p. 100 en poids de CO_3Na_2 avec le mélange contenant le carbonate de calcium ;

— 15,5 p. 100 en poids de CO_3Na_2 avec le mélange contenant la chaux.

Pour des teneurs supérieures, nous notons la formation de « croûtes », d'où une baisse rapide des rendements. On peut être surpris de ne pas observer dans les deux cas les maxima pour une même teneur en CO_3Na_2 . En réalité, ils se manifestent pour la même quantité ; en effet, nos essais sont effectués à 1000° C, donc le carbonate de calcium est décomposé en chaux : 100 g du mélange initial contenaient 43 g de CO_3Ca , qui donnent 24 g de CaO. A 1000° C, nous avons un mélange qui contient 15 p. 100 en poids de CO_3Na_2 .

b). On peut comparer les rendements maxima obtenus avec des mélanges contenant soit CO_3Ca , soit CaO .

Le tableau VIII rassemble les données numériques.

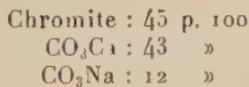
TABLEAU VIII

	Mélange avec CaO		Mélange avec CO_3Ca	
	R_0	R_1	R_0	R_1
Rendements				
Mélange initial	28,0	43,5	35,5	55,0
Mélange donnant les maxima des rendements.	62,0	74,0	80,0	92,5

Lorsque les maxima des rendements sont atteints, nous notons des gains sur R_0 et R_1 de 121,5 p. 100 et 69 p. 100 dans le cas du mélange avec CaO , de 124 p. 100 et 68,5 p. 100 dans le cas du mélange avec CO_3Ca , par rapport aux rendements obtenus avec les mélanges ne contenant pas CO_3Na_2 .

Avec le mélange au carbonate de calcium, nous obtenons des rendements très supérieurs à ceux obtenus avec le mélange à la chaux, résultat qui confirme notre étude précédente où nous avons comparé les influences de CO_3Ca et CaO .

2) Conclusion. — L'addition de carbonate de sodium nous permet d'arriver à des rendements élevés. La meilleure composition pondérale du mélange est :



L'étude d'adjutants nous a permis de modifier la phase solide et d'aboutir au mélange le plus favorable. Cependant, une deuxième phase reste à étudier :

B) MODIFICATION DE LA PHASE GAZEUSE. — a) Forestier et Kiehl (21) ont montré l'influence de l'adsorption gazeuse sur la vitesse de réaction entre oxydes métalliques : à température et pression constantes, la vitesse de réaction est une fonction croissante de la température de liquéfaction du gaz utilisé. En conséquence, nous avons utilisé un mélange : « d'air et de vapeur d'eau » surchauffé pensant améliorer les rendements R_0 et R_1 .

Les essais sont effectués sur un mélange chromite-chaux, en quantité théorique. Le temps de contact est de 1 heure. La variation des rendements est étudiée en fonction de la température.

Le montage utilisé est indiqué par la figure 16. Le courant d'air saturé de vapeur d'eau arrive à l'entrée du surchauffeur à 80° C. Le courant gazeux contient environ 80 p. 100 de vapeur d'eau.

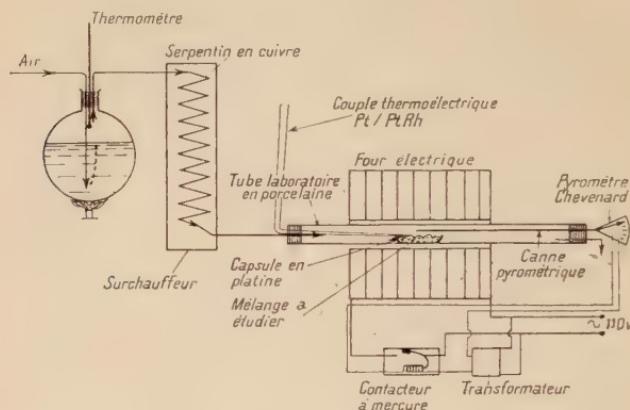


Fig. 16.

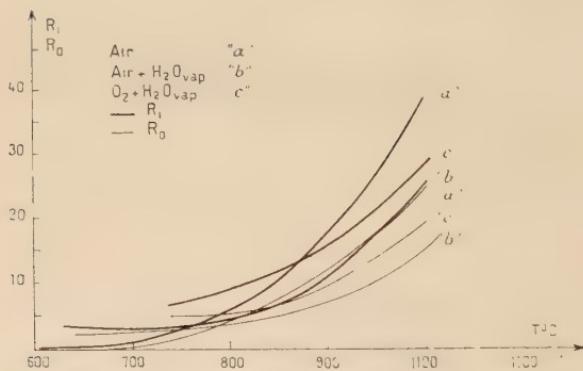


Fig. 17.

1) *Résultats.* — Les résultats sont exprimés par les courbes figure 17. Jusqu'à 760° C, les rendements sont supérieurs à ceux obtenus avec l'air, mais aux températures supérieures on note une baisse importante.

Ces résultats négatifs sont peut-être dus à la diminution importante d'oxygène dans le mélange gazeux (nous n'avons plus que 4 p. 100 d'oxygène pur, au lieu de 21 p. 100). Nous avons donc remplacé l'air par un courant d'oxygène pur, ce qui nous permet d'avoir un mélange contenant 80 p. 100 de vapeur d'eau et 20 p. 100 d'oxygène. Dans ce

mélange, nous avons donc remplacé l'azote par de la vapeur d'eau. Jusqu'à 900° C, les rendements sont très supérieurs à ceux enregistrés avec l'air pur, mais on note une diminution importante après cette température.

2) *Conclusion.* — Dans ces essais, nous n'avons pas obtenu les résultats escomptés, cependant Vasenine (6) qui a étudié l'oxydation des mélanges « Cr₂O₃ + CaO » en chromate, obtient de meilleurs rendements en mouillant périodiquement le mélange. Nous remarquerons que dans le cas présent, le problème est différent. Il ne s'agit pas en effet de la réaction entre les oxydes métalliques Cr₂O₃ et CaO mais de la réaction de CaO et du spinelle Cr₂O₃FeO. La rupture de la structure du spinelle s'avère primordiale et conditionne tout le processus d'oxydation qui succède à cette rupture.

b) *Nous avons effectué tous nos essais* en oxydant les masses par un courant d'air en régime turbulent : le nombre de Reynolds est de 40 000 donc dix fois supérieur à la limite du régime transitoire. Les masses peuvent également être oxydées dans un « four à injection », pour nous rapprocher de ce cas, nous avons :

— diminué « le soufflage » afin d'avoir un régime transitoire. Le nombre de Reynolds $Re = 3\,000$ correspond à un régime intermédiaire entre les régimes laminaire et turbulent;

— ajouté du gaz carbonique à l'air. Les deux courants gazeux, gaz carbonique et air, passent séparément dans un compteur et sont envoyés dans un tube de verre (longueur 150 cm, $\varnothing = 5$ cm) garni de laine de verre qui assure l'homogénéité du mélange.

Le mélange gazeux a la composition volumétrique suivante :

$$\text{Air} : 87,50 \text{ p. 100} \quad \text{CO}_2 : 12,50.$$

Les rendements sont inchangés.

CONCLUSION GÉNÉRALE : PRÉPARATION DU CHROMATE DE CALCIUM PAR OXYDATION THERMIQUE DE LA CHROMITE

Afin d'obtenir une opération économique, il est indispensable d'avoir une décomposition totale de la chromite. Notre étude permet de fixer :

a) *Les conditions d'oxydation.* — α) Atmosphère : air sec.

β) Température de « cuisson » :

— Atmosphère : 1 050° C.

— Sole : 1 085° C.

γ) Temps de contact : 1,30 h.

Dans ces conditions :

$$R_0 = 88,50 \text{ p. 100} \quad R_1 = 99 \text{ p. 100} \text{ (fig. 18).}$$

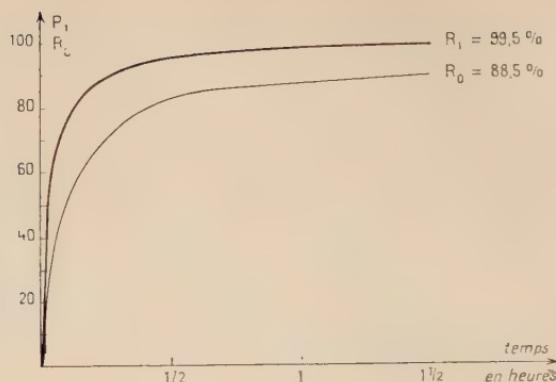


Fig. 18.

b) *La composition pondérale du mélange* (en p. 100). — Les composés sont tamisés individuellement au tamis n° 300.

$$\begin{aligned} \text{Chromite : } & 45 \text{ p. 100} \\ \text{Carbonate de calcium : } & 43 \quad " \\ \text{Carbonate de souffre : } & 12 \quad " \end{aligned}$$

**III. — Préparation des chromates de strontium et baryum par oxydation thermique de la chromite.
Comparaison avec la formation de chromate de calcium.**

Les essais effectués à 1 000 °C, en atmosphère air sec sur le mélange : chromite-oxyde alcalino-terreux en quantité théorique.

1) *Résultats.* — Les résultats sont exprimés par le tableau X et les courbes figure 19.

On note un accroissement rapide des rendements pendant la première heure, ils tendent ensuite vers une asymptote qui est pratiquement atteinte après 3 heures de contact. Nous avons établi, dans chaque cas, l'équation de cette asymptote :

$$\text{BaO} \left\{ \begin{array}{l} R_1 = 1,76t + 61, \\ R_0 = 1,87t + 59,5. \end{array} \right.$$

$$\text{SrO} \left\{ \begin{array}{l} R_1 = 1,30t + 50, \\ R_0 = 1,30t + 40,5. \end{array} \right.$$

$$\text{CaO} \left\{ \begin{array}{l} R_1 = 0,45t + 45, \\ R_0 = 0,41t + 29. \end{array} \right.$$

La réactivité de chaque alcalino-terreux est parfaitement caractérisée par le coefficient angulaire de cette droite :

$$\begin{aligned} \text{CaO} &: 0,41, \\ \text{SrO} &: 1,30, \\ \text{BaO} &: 1,87. \end{aligned}$$

On constate que :

- SrO est environ 3 fois plus réactif que CaO.
- BaO est 4,5 fois plus réactif que CaO et 1,5 fois plus réactif que SrO.

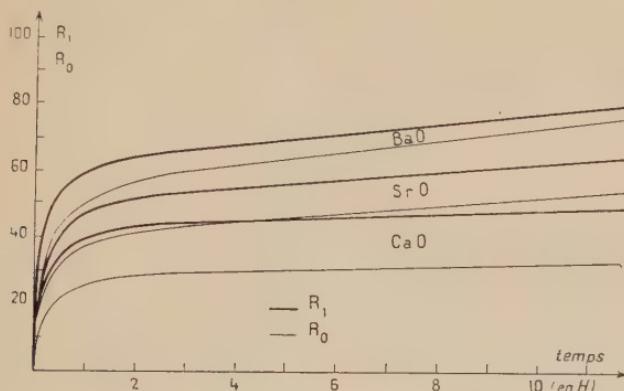


Fig. 19.

TABLEAU X

Rendements obtenus après 1 heure, 10 heures et 17 heures de contact.

Temps de contact .	1 heure		10 heures		17 heures	
	R ₀	R ₁	R ₀	R ₁	R ₀	R ₁
CaO	24,80	37,40	34,15	49,90	36,00	52,50
SrO	39,85	47,80	53,15	63,65	61,75	73,00
BaO	50,45	61,35	74,45	78,60	87,00	90,50

2) *Interprétation des résultats.* — Ces résultats peuvent surprendre puisque nous avons mis en évidence l'importance du phénomène de diffusion de l'oxyde basique, or le rayon atomique croît du calcium au strontium et au baryum. Mais l'affinité des oxydes alcalino-terreux

pour l'oxygène croît de CaO à SrO et à BaO : c'est cette propriété qui devient prépondérante car c'est le peroxyde qui attaque la chromite ; SrO et surtout BaO servent de vecteur d'oxygène. Ce fait se traduit dans la position des courbes du rendement R_0 et R_1 en fonction du temps : la courbe d'oxydation se rapproche de la courbe de décomposition de la chromite lorsqu'on passe de CaO à SrO et BaO.

Il est intéressant de chiffrer l'action oxydante de chaque alcalino-terreux. Calculons le pourcentage R de chrome, provenant de la décomposition de la chromite, qui est transformé en chromate :

$$R \text{ p. } 100 = \frac{\text{Cr}^{6+}}{\text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+}} \times 100 = \frac{R_0}{R_1} \times 100$$

Nous obtenons à l'équilibre :

$$\begin{aligned} \text{Pour CaO : } R &= 63,40 \text{ p. } 100, \\ \text{SrO : } R &= 83,50 \text{ p. } 100, \\ \text{BaO : } R &= 94,70 \text{ p. } 100. \end{aligned}$$

3) Application. — L'oxyde de baryum s'avère un excellent agent d'oxydation. Ajouté en petite quantité au mélange : chromite-CO₃Ca-CO₃Na₂, il devrait permettre une augmentation appréciable du rendement d'oxydation. Nous avons vérifié expérimentalement cette hypothèse (fig. 20 et 21). L'oxyde de baryum ajouté permet : d'une part de diminuer le temps de contact, d'autre part d'améliorer le rendement d'oxydation. On peut écrire les réactions :

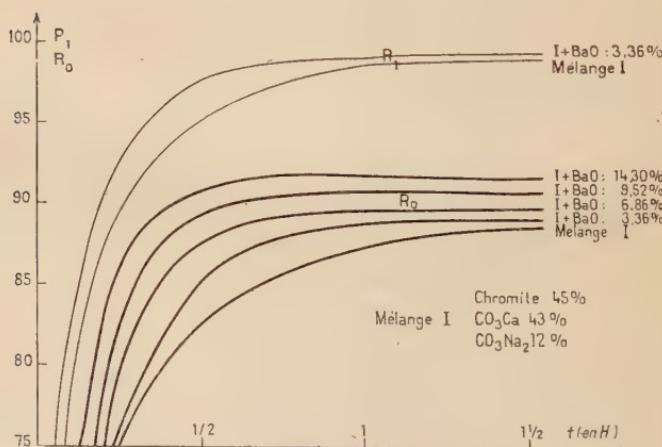
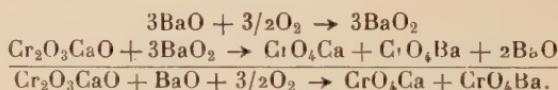


Fig. 20.

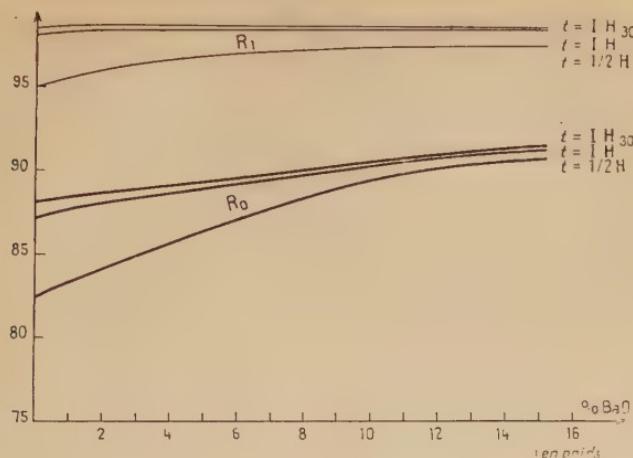


Fig. 21.

CONCLUSION. — La réactivité des oxydes alcalino-terreux sur la chromite croît lorsqu'on passe de CaO à SrO et à BaO. Pour un rendement de décomposition identique, le rendement d'oxydation croît également dans le même sens. L'affinité des oxydes alcalino-terreux pour l'oxygène augmente de CaO à SrO et à BaO et cette propriété explique les résultats enregistrés.

CHAPITRE III

Contribution à la connaissance des bichromates alcalino-terreux.

L'examen des données bibliographiques montre que les propriétés des bichromates alcalino-terreux sont peu connues ou complètement inconnues. Seul, le bichromate de calcium a fait l'objet, ces dernières années, de quelques travaux.

Au début du XIX^e siècle, Vauquelin (24), puis Bahr (25) avaient signalé l'existence d'un hydrate $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}3\text{H}_2\text{O}$ se présentant sous forme d'écaillles. Le bichromate de calcium a été préparé par action de CrO_3 sur CaO, Mellor (26), ou du chromate de calcium sur CrO_3 (27). La littérature technique (28) donne des indications selon lesquelles ce sel est très soluble dans l'eau et qu'il forme des cristaux hygroscopiques.

En 1949, Winslow et Hartford (29) ont étudié le système $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}$. Récemment cette étude a été reprise par Tarasenkov et Konop-

kina (30) qui ont apporté des modifications et des compléments. En précisant le diagramme de solubilité du bichromate de calcium dans l'eau, ils ont mis en évidence (par l'analyse chimique) la composition de la phase solide au contact de la solution saturée en fonction de la température : le tableau XI résume les résultats.

TABLEAU XI

Température en °C -	Formule moléculaire de la phase solide
0, 8, 1, 10	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}$
20, 30, 35, 40	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}$
50, 60	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}_4\text{H}_2\text{O}$
70, 80, 90, 100	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{CaH}_2\text{O}$ $\text{CrO}_4\text{CaH}_2\text{O}$

L'évolution thermique du bichromate de calcium obtenu par voie humide a été étudiée par Vasenine (31) à l'aide de l'analyse thermique : cet auteur emploie une vitesse de chauffe de 10° C/minute. D'après Vasenine, la déshydratation est terminée à 317° C. Jusqu'à 1 040° C aucune transformation n'a lieu ; de 1 040° C à 1 200° C, la courbe révèle l'existence d'un phénomène endothermique. Le bichromate de calcium chauffé à 1 500° C après refroidissement montre, au microscope, l'existence d'un composé unique : la chromite de calcium Cr_2O_3 , CaO. L'absence d'effet thermique dans l'intervalle de température 317° - 1 040° C permet à Vasenine (31) de conclure à la stabilité du bichromate de calcium anhydre jusqu'à 1 040° C et à sa transformation — à cette température — sans formation de composés intermédiaires, en monochromite de calcium suivant la réaction :



Les études concernant le bichromate de strontium sont peu nombreuses. Il a été préparé : soit par cristallisation de la solution aqueuse de chromate dans l'acide chromique, Bahr (32), Wyrouboff (33), soit à l'état solide, par action du chromate de strontium fraîchement précipité sur le trioxyde de chrome solide, Preis et Raymann (34).

Le bichromate de baryum anhydre a déjà été préparé par voie sèche :

— par action de l'anhydride chromique sur le chromate de baryum, fraîchement précipité Preis et Raymann (34) ;

— par chauffage d'un mélange de chlorure de baryum et d'anhydride chromique.

Le bichromate anhydre cristallise en fines aiguilles brunes, décomposables par l'eau en trioxyde de chrome et chromate de baryum Bahr (25), Autenrieth (35).

Bahr (25) et Zettnow (36) ont signalé l'existence de l'hydrate $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}_2\text{H}_2\text{O}$ obtenu en concentrant une solution aqueuse de chromate de baryum et d'acide chromique.

Nous allons exposer nos recherches concernant le bichromate de calcium (39), le bichromate de strontium et le bichromate de baryum.

A. — *Etude du bichromate de calcium.*

1^o PRÉPARATION. — Nous avons préparé une solution saturée d'anhydride chromique à la température ambiante — à 20° C, la solubilité de l'anhydride chromique est égale à 62,58 p. 100 — dans laquelle on ajoute par petites portions, en mélangeant à l'aide d'un agitateur électromagnétique, du carbonate de calcium précipité jusqu'à concurrence de 80 p. 100 de la quantité calculée d'après la réaction :



On laisse reposer la solution et après filtration on la fait passer dans des cristallisoirs. La solution est évaporée très lentement dans un dessicteur à acide sulfurique. La cristallisation est très longue — 1 à 2 mois — mais on obtient de très gros cristaux uniques. On lave les cristaux avec un peu d'eau, on les séche avec du « papier Joseph ». Afin de purifier le bichromate obtenu il est dissous dans la quantité minimum d'eau et recristallisé comme précédemment. Les cristaux obtenus sont lavés et séchés en les pressant entre des feuilles de « papier Joseph ». Le séchage final est effectué dans un dessicteur à acide sulfurique (maximum 1/2 heure pour éviter une déshydratation du composé).

Nous obtenons l'hydrate $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}5\text{H}_2\text{O}$, conformément aux études de Tarasenkov et Konopkina (30).

En cristallisant à 70° C une solution concentrée de bichromate de calcium, nous avons mis en évidence l'hydrate se présentant sous forme d'écaillles signalé par Vauquelin (24) et Bahr (25) qui lui avaient attribué la formule $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}3\text{H}_2\text{O}$. En réalité comme nous l'avons vérifié, c'est le tétrahydrate qui apparaît alors conformément aux études de Tarasenkov et Konopkina.

2^o STRUCTURE DU BICHROMATE DE CALCIUM PENTAHYDRATE. ÉTUDE D'UN MONOCRISTAL PAR LA MÉTHODE DE BRAGG EN RAYONNEMENT MONOCHROMATIQUE. — Les bichromates, dont le système cristallin est connu, sont monocliniques ou tricliniques. *A priori*, nous ne pouvions guère espérer remonter jusqu'à la maille par la méthode « Debye-Scherrer » sans

connaître la suite des plans réflecteurs. Comme nous disposions de monocristaux, nous avons employé la méthode de Bragg.

L'intérêt de la méthode « du cristal tournant » réside dans la simplicité de la figure de diffraction quand l'axe de rotation est parallèle à un axe de symétrie du cristal — par exemple : axe (OIO) du système monoclinique. Les plans du réseau réciproque étant normaux à l'axe de rotation restent confondus avec eux-mêmes au cours du mouvement du cristal. Les rayons diffractés sont répartis sur une série de cônes de révolution qui coupent le film cylindrique suivant des cercles de section droite. Quand le film est développé sur un plan les taches de diffraction apparaissent sur une série de lignes parallèles, normales aux génératrices. La ligne équatoriale étant celle qui passe par la trace du faisceau direct.

Lorsque l'axe de rotation du cristal a une orientation quelconque par rapport au réseau cristallin les taches sont réparties sans ordre apparent sur le film. Cependant, si l'axe de rotation fait un angle petit avec l'axe de symétrie, le dépouillement du cliché est encore possible. Si le cristal est monoclinique, avec β voisin de $\pi/2$, et si l'axe de rotation est parallèle aux directions (IOO) et (OOI), on est ramené au cas précédent. En effet, si l'axe du cristal choisi comme axe de rotation est normal aux deux autres axes (exemple : axe (OIO) pour tous les systèmes sauf tricliniques) l'axe (OIO) du réseau réciproque, qui par définition est normal aux axes \vec{a} et \vec{b} , est parallèle à l'axe (OIO) du réseau cristallin, c'est-à-dire à l'axe de rotation. Tous les nœuds du réseau réciproque se projettent sur le plan équatorial sur les nœuds de son plan de base, donc la série des nœuds (hkn) pour les différentes valeurs de n , ont la même coordonnée. Mais si l'axe de rotation n'est pas normal à la face opposée de la maille (exemple : axes (IOO) et (OOI) des systèmes monoclinique et triclinique), l'axe du réseau réciproque n'est plus parallèle à l'axe de rotation, les différents plans horizontaux ne se projettent plus sur les nœuds du réseau situé dans le plan équatorial et les taches (hkn) ne se produisent plus au voisinage d'une même génératrice du film.

Cependant, dans le cas qui nous intéresse, l'angle de la maille monoclinique est voisin de $\pi/2$ et la correction est négligeable devant la précision des mesures.

Lorsque les clichés enregistrés présentent des taches alignées suivant des droites symétriques par rapport à la ligne équatoriale, la mesure de l'écartement de ces droites $2d_1, 2d_2 \dots 2d_n \dots$ correspond aux plans réticulaires $hk_1, hk_2 \dots hkn \dots$ et la connaissance du rayon R de la chambre, permet de calculer L, période d'identité suivant l'axe parallèle à l'axe de rotation du cristal par application de la formule :

$$L = \frac{n\lambda\sqrt{R^2 + d_n^2}}{d_n} \quad (1)$$

pour l'ordre n .

Bien que les abaques de Bernal (37) permettent de calculer tous les paramètres de la maille avec un seul cliché, il est préférable d'étudier le cristal suivant les deux autres directions perpendiculaires.

L'examen de la formule (1) nous montre :

— Chaque ligne donne une valeur du paramètre, nous avons donc intérêt à obtenir le plus de lignes possible, il faut donc employer un rayonnement X de longueur d'onde faible. Nous avons utilisé le rayonnement du cuivre filtré par le nickel.

— La précision sur le paramètre est fonction de la distance d_n . Nous avons intérêt à utiliser une grande chambre d'enregistrement. Nos essais sont effectués avec une chambre de diamètre $\mathcal{D} = 360/\pi$ mm.

Dans ces conditions, les paramètres sont obtenus à 1/250 près.

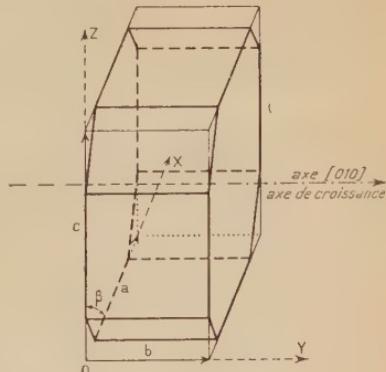
a) *Système cristallin du bichromate de calcium pentahydraté.* — Nous avons obtenu de très gros cristaux, ils présentent quatre troncatures qui semblent symétriques deux par deux, d'où l'existence probable d'un axe binaire, parfaitement repérable : c'est l'axe de grande croissance suivant lequel s'allongent les cristaux.

Cette hypothèse a été confirmée par les rayons X. En effet, dans la méthode du « cristal tournant », nous avons vu que les taches de diffraction sont alignées si l'axe de rotation est parallèle à un axe de symétrie. Réciproquement, si nous obtenons des taches alignées, nous pouvons conclure à l'existence d'un axe de symétrie.

L'axe de rotation étant parallèle à la direction de grande croissance des cristaux, nous avons enregistré plusieurs clichés qui présentent des taches alignées suivant des droites symétriques par rapport à la ligne équatoriale. Donc le bichromate de calcium pentahydraté possède au moins un axe de symétrie binaire, sa symétrie est au minimum monoclinique.

Les diagrammes de Bragg obtenus dans les deux autres directions ox , oz — parfaitement repérables : puisque le cristal est délimité par des faces géométriques — montrent des taches hkl comprises entre les deux droites concourantes qui font entre elles un angle faible, ce qui laisse supposer que le système est « presque orthorhombique ».

Le bichromate de calcium pentahydraté est donc monoclinique mais avec un angle β voisin de $\pi/2$.



Croquis du cristal.

b) Dimensions de la maille élémentaire. — Les clichés de Bragg sont enregistrés en rayonnement monochromatique CuK α , avec une chambre de diamètre $\varnothing = 360/\pi$ mm.

La mesure de la distance d entre la ligne équatoriale et les différentes lignes qui correspondent aux différents ordres de diffraction n permettent, par application de la formule (1), de calculer n fois la valeur du paramètre de la maille élémentaire suivant l'axe parallèle à l'axe de rotation. Inversement, le « paramètre moyen » obtenu permet de recalculer la distance d que l'on peut comparer avec la distance effectivement mesurée (tableaux XII, XIII et XIV) :

α) paramètre a : axe de rotation parallèle à la direction ox .

TABLEAU XII

n	d trouvé en centimètres	d calculé en centimètres
1	0,970	0,968
2	2,025	2,026
3	3,310	3,309
4	5,125	5,128

β) paramètre b : axe de rotation parallèle à la direction oy .

TABLEAU XIII

n	d trouvé en centimètres	d calculé en centimètres
1	1,5825	1,583
2	3,605	3,605

γ) paramètre c : axe de rotation parallèle à la direction oz .

TABLEAU XIV

n	d trouvé en centimètres	d calculé en centimètres
1	0,945	0,945
2	1,975	1,974
3	3,210	3,208
4	4,925	4,918

Les résultats exprimés dans ces tableaux nous permettent de calculer les valeurs en Å des paramètres :

$$\begin{aligned}a &= 9,24, \\b &= 5,78, \\c &= 9,46,\end{aligned}$$

c) *Détermination de l'angle β .* — Nous disposions de très gros cristaux et nous espérions déterminer l'angle β au goniomètre, malheureusement les faces ne se sont pas avérées optiquement planes.

β est mesuré à l'aide d'un rapporteur d'angles — de minéralogiste — qui donne l'angle à 5' près. La mesure est répétée sur 50 angles différents afin que la loi des grands nombres puisse jouer. Dans ces conditions : $\beta = 92^{\circ}15'$.

Le bichromate de calcium pentahydraté cristallise dans le système monoclinique. Les radiogrammes de Bragg nous ont permis de calculer le paramètre b et la projection orthogonale des paramètres a et c . Par application de la formule :

$$a^* = \frac{a}{\sin \beta} \quad (2)$$

on obtient les paramètres vrais a^* et b^* . Cependant β est voisin de $\pi/2$ et la correction est négligeable devant la précision des mesures.

3^e DÉTERMINATION DU NOMBRE DE MOLÉCULES CONTENUES DANS LA MAILLE ÉLÉMENTAIRE A L'AIDE DE LA DENSITÉ. — Pour déterminer la densité, nous avons cherché un liquide de densité relativement élevée (pour éliminer les erreurs de pesée) et qui ne soit pas un solvant du bichromate de calcium. Nous avons pris le bromobenzène de densité voisine de 1,5, densité qui a été déterminée exactement au moment de l'expérience ($d = 1,499$).

La densité du bichromate de calcium pentahydraté est 2,25 à 20° C.

Les dimensions de la maille unité étant connues le nombre N de molécules dans la maille s'obtient aisément par la formule :

$$N = \frac{Vd6,02 \cdot 10^{23}}{M} \quad (3)$$

où V est le volume de la maille unité (exprimé en centimètres cubes), d la densité du cristal et M le poids moléculaire du composé.

On trouve $N = 1,97$, donc la maille élémentaire du bichromate de calcium pentahydraté contient 2 molécules.

La formule (3) permet alors de calculer la densité théorique du bichromate de calcium pentahydraté. On trouve :

$$d_t = 2,27.$$

4^e ÉVOLUTION THERMIQUE DU BICHROMATE DE CALCIUM PENTAHYDRATÉ. — Cette étude est faite entre 20° et 1600° C à l'aide des appareils d'analyse

thermique différentielle Saladin-Le Châtelier et de thermo-balance Chevenard. Ils sont utilisés dans les conditions décrites au chapitre premier : vitesse de chauffage $0^{\circ}\text{C}/\text{minute}$, utilisation de quatre sensibilités en température, couples thermo-électriques ATE/BTE jusqu'à 600°C et Pt/Pt-Rh au-dessus de 600°C .

Avec les précautions indiquées nous avons enregistré les courbes suivantes :

Fig. 22 { (a) : $\Delta T = f(T)$: courbe thermique différentielle.
(b) : $\Delta P = f(T)$: courbe thermogravimétrique.

Nous avons déduit de la courbe thermogravimétrique *b* la courbe de la vitesse de chaque transformation :

$$\text{Fig. 22 : (c) : } \frac{\delta P}{\delta t} = f(\text{temps } t).$$

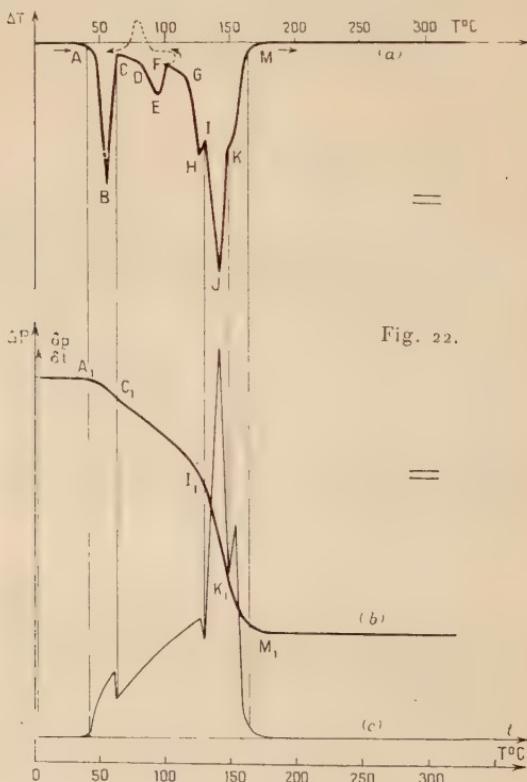
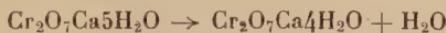


Fig. 22.

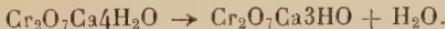
a) *Étude des hydrates.* — Le tracé de la courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 22a) révèle l'existence d'un premier processus endothermique — ABCD — qui débute à 45°C , atteint son maximum

à 55° C, passe par un minimum à 62° C et se poursuit jusqu'à 81° C. Nous avons superposition de deux phénomènes distincts : transformation du pentahydrate de 45° à 62° C :



et départ de l'eau qui se poursuit jusqu'à 81° C. En effet, cette déshydration se passe à une température inférieure à 100° C, le départ de l'eau n'est pas instantané, il se poursuit en fait jusqu'à 81° C. Cette élimination progressive de l'eau est confirmée par l'analyse thermopondérale.

A 81° C, la thermobalance indique l'existence du tétrahydrate. A cette température, nous enregistrons sur la courbe $\Delta T = f(T)$, une deuxième transformation endothermique — DEF — qui a son maximum d'intensité à 95° C et n'est pas terminée à 100°. *Cette transformation est réversible.* Par observation directe du phénomène, nous constatons une fusion du composé. Puisque le corps contient de l'eau nous appellerons cette transformation une fusion aqueuse. On sait que la fusion aqueuse peut être observée par chauffage de l'acétate de sodium hydraté et lors de l'évolution thermique de certains sulfates heptahydratés (38). Nous allons essayer d'expliquer le phénomène dans le cas présent : à 81° C, l'hydrate $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}4\text{H}_2\text{O}$ n'est plus stable, il se décompose suivant la réaction :



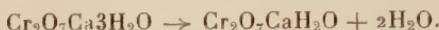
A cette température, l'eau n'est pas vaporisée instantanément, elle va dissoudre du tétra ou du trihydrate. En effet, la solubilité du bichromate de calcium dans l'eau est très importante à 81° C (voisine de 70 p. 100 en poids d'après le diagramme de Tarasenkov et Konopkina (30) et cette solubilité va croître avec la température. Le tétrahydrate contient 78 p. 100 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}$ et 22 p. 100 d'eau, la solubilisation sera donc importante mais pas totale. Cette fusion aqueuse s'accompagne d'une hydrolyse partielle du bichromate :



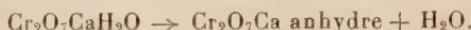
mais cette dernière reste extrêmement faible.

Avant que la fusion aqueuse soit terminée, nous enregistrons entre 100° et 114° C, FG (fig. 22) un phénomène légèrement endothermique qui est la vaporisation de l'eau de la solution formée, mais à 114° C un autre phénomène endothermique vient s'ajouter au précédent ayant son maximum d'intensité à 128° C. Nous sommes vraisemblablement en présence de la chaleur mise en jeu lors de la formation de l'hydrate $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}3\text{H}_2\text{O}$ aux dépens de la solution. Cette hypothèse semble être confirmée par la courbe thermogravimétrique (fig. 22b). En effet, de 81° C à 130° C, nous avons départ d'une molécule d'eau et à 130° C

(point I₁) nous sommes en présence de l'hydrate Cr₂O₇Ca3H₂O. A cette température apparaît un nouveau processus endothermique, IJK (fig. 22 a) qui atteint son maximum à 141° C, se poursuit jusqu'à 147° C. La courbe thermogravimétrique nous montre, dans ce domaine, le départ de 2 molécules d'eau par molécule de Cr₂O₇Ca, I₁K₁ (fig. 22b). Nous sommes en présence de la transformation :



A 147° C, transformation légèrement endothermique qui se termine à 161° C. La thermobalance indique le départ de 1 molécule d'eau :



La courbe (22c) déduite de la courbe thermogravimétrique représente la vitesse de déshydratation, les minima $\frac{\delta A}{\delta t} = 0$ correspondent aux hydrates stables. Son allure confirme celle obtenue à l'analyse thermique différentielle. La comparaison des courbes (a) et (c) permet de mettre en évidence, sur la courbe (a), les évolutions endothermiques qui sont dues à des transformations d'hydrates.

Chaque anomalie enregistrée à l'analyse thermique différentielle présente une surface proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu pendant la transformation correspondante. La surface qui correspond à 1 molécule d'eau par molécule de Cr₂O₇Ca est différente pour chacune des 5 molécules du composé Cr₂O₇Ca5H₂O. Pour chaque molécule d'eau nous enregistrons la somme des chaleurs nécessaires à la vaporisation et à la rupture de la liaison H₂O — Cr₂O₇Ca. Les 5 molécules d'eau du pentahydrate sont donc liées différemment à la molécule Cr₂O₇Ca. Il serait intéressant de comparer et de préciser ces résultats par l'étude de spectres infra-rouges.

b) *Décomposition du bichromate de calcium anhydre.* — Comme nous l'avons indiqué au chapitre premier, jusqu'à 600° C nous avons utilisé, à l'analyse thermique différentielle, des couples ATE/BTE très sensibles qui nous ont permis de mettre en évidence un phénomène faiblement endothermique de 440° C à 460° C, NO (fig. 22 a). L'étude thermogravimétrique met en évidence une perte de poids très importante, N₁O₁ (fig. 22b). Nous avons un départ d'oxygène correspondant à la réaction de décomposition :



Cette décomposition est confirmée par l'analyse chimique et par une troisième méthode physique : l'étude par diffraction aux rayons X. En effet, le bichromate de calcium porté à 460° C montre la superposition des diagrammes X du chromate de calcium et de l'oxyde de chrome. Ce diagramme reste inchangé jusqu'à 1050° C.

La courbe d'analyse thermique différentielle révèle l'existence d'une évolution endothermique, PQRS (fig. 23a) qui débute à 1067°C,

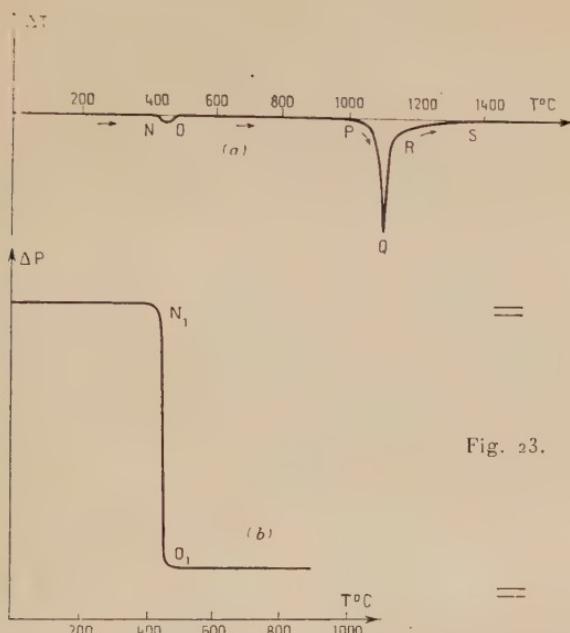


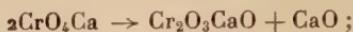
Fig. 23.

atteint son maximum à 1120°C, décroît très rapidement jusque vers 1148°C pour diminuer très lentement en fonction de la température. Un processus analogue a été enregistré lors de l'étude de la décomposition du chromate de calcium en chromite : début à 1000°C, maximum 1040°C, atténuation rapide jusqu'à 1096°C puis lente. Nous avions superposition de trois phénomènes endothermiques :

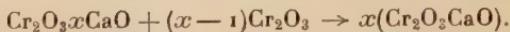
- fusion du chromate de calcium,
- décomposition du chromate de calcium,
- formation du chromite de calcium.

Dans le cas du mélange $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_4\text{Ca}$ provenant de la décomposition du bichromate, la fusion du chromate n'est pas observée, vraisemblablement à cause de la présence importante de Cr_2O_3 . Les produits de décomposition du chromate de calcium, du mélange $2\text{CrO}_4\text{Ca} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, donnent du chromite de calcium à partir de 1067°C et la réaction est presque terminée à 1148°C alors que la transformation du chromate pur se termine vers 1096°C. Cette élévation de température de 50°C environ est due :

— à la réaction de l'oxyde de chrome libre ($2\text{CrO}_4\text{Ca} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) sur la chaux en excès provenant de la réaction :



— de l'action de Cr_2O_3 sur les chromites du type $\text{Cr}_2\text{O}_3x\text{CaO}$:



Cependant la formation du monochromite de calcium n'est totale qu'à très haute température. Il faut atteindre 1500°C pour que le diagramme X présente uniquement les raies du monochromite de calcium.

D'après Vasenine (31) la déshydratation se termine à 317°C , jusqu'à 1040°C aucune transformation, de 1040°C à 1200°C le bichromate de calcium se transforme directement en monochromite de calcium. Nous remarquerons que les températures de fin de transformation indiquées par Vasenine (31) sont très élevées par rapport à celles que nous avons enregistrées. Ceci s'explique facilement car Vasenine a employé une vitesse de chauffe extrêmement rapide qui ne permet pas d'arriver, à chaque instant, à l'équilibre thermique. D'autre part, aucun contrôle au microscope n'est signalé dans le domaine de température 317°C - 1040°C ; or, il est difficile de conclure avec une seule méthode d'investigation. La chaleur mise en jeu lors de la décomposition du bichromate de calcium est très faible, de ce fait, elle n'est pas mise en évidence par l'analyse thermique différentielle avec des couples thermo-électriques Pt/Pt-Rh.

CONCLUSION. — Le bichromate de calcium pentahydraté cristallise dans le système monoclinique.

La maille élémentaire de dimensions :

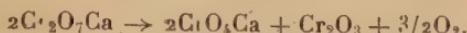
$$\begin{aligned}a &= 9,24 \text{ \AA} \\b &= 5,78 \\c &= 9,46 \\&\beta = 92^\circ 15'\end{aligned}$$

contient 2 molécules.

La densité à 20°C est $d_{20^\circ\text{C}} = 2,25$.

Son évolution thermique dans l'état solide donne les résultats suivants :

A 45°C il libère 1 molécule d'eau pour former le tétrahydrate qui à 81°C présente le phénomène de « fusion aqueuse » qui s'accompagne d'une hydrolyse extrêmement faible du bichromate. La « solution » laisse déposer le trihydrate qui libère 2 molécules d'eau à partir de 130°C pour donner le monohydrate qui n'est plus stable à 147°C . A 161°C , le bichromate de calcium est anhydre. Ce dernier se décompose de 440°C à 460°C suivant la réaction de décomposition :



Les produits de décomposition donnent à partir de 1067° C le monochromite de calcium suivant la réaction globale :

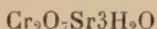


La réaction débute à 1067° C et tend vers une limite à partir de 1148° C. Elle est pratiquement totale à 1500° C.

B. — Étude du bichromate de strontium.

1^o PRÉPARATION. — Nous avons employé la même méthode de préparation que pour le bichromate de calcium, c'est-à-dire neutralisation partielle d'une solution concentrée d'acide chromique par le carbonate de strontium. La cristallisation est effectuée dans un dessiccateur à acide sulfurique. Les cristaux sont purifiés par recristallisation.

A température ambiante, nous obtenons l'hydrate :



identifié par l'analyse chimique et l'analyse thermopondérale.

2^o EXAMEN DE STRUCTURE AUX RAYONS X DU BICHROMATE DE STRONTIUM TRIHYDRATÉ (ÉTUDE D'UN MONOCRISTAL PAR LA MÉTHODE DE BRAGG). —

a) *Système cristallin.* — Nous avons obtenu de très gros cristaux de l'hydrate $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Sr}_3\text{H}_2\text{O}$ ayant le même aspect que ceux du bichromate de calcium pentahydraté. Les troncatures observées nous indiquent un éventuel axe binaire parallèle à l'axe de grande croissance des cristaux.

Cette hypothèse est confirmée par diffraction aux rayons X. Les diagrammes de Bragg montrent un seul axe de symétrie, axe (OIO) du système monoclinique. Cependant dans les directions (OOI) et (IOO) les taches sont moins décalées que dans le cas de l'hydrate $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}$, l'angle β sera donc inférieur à 92°15'.

Le bichromate de strontium trihydraté est donc monoclinique avec un angle β très voisin de $\pi/2$.

b) *Dimensions de la maille élémentaire.* — Le dépouillement des diagrammes de Bragg nous permet d'obtenir les paramètres de la maille élémentaire.

Dépouillement. — Rayonnement monochromatique $\text{CuK}\alpha_1$.

— Chambre d'enregistrement $\varnothing = 360/\pi$ mm.

— d trouvé = distance entre la ligne équatoriale et une rangée.

— d calculé = distance théorique entre la ligne équatoriale et une rangée, calculée à partir de la valeur du « paramètre moyen ».

— n = ordre de diffraction.

α) Paramètre a . Axe de rotation parallèle à la direction ox .

TABLEAU XV

n	d trouvé en centimètres	d calculé en centimètres
1	1,095	1,097
2	2,325	3,326
3	3,915	3,916

β) Paramètre b . Axe de rotation parallèle à la direction oy .

TABLEAU XVI

n	d trouvé en centimètres	d calculé en centimètres
1	1,195	1,196
2	2,570	2,565
3	4,450	4,445

γ) Paramètre c . Axe de rotation parallèle à la direction oz .

TABLEAU XVII

n	d trouvé en centimètres	d calculé en centimètres
1	0,6375	0,636
2	1,300	1,296
3	2,0125	2,010
4	2,815	2,818
5	3,7875	3,790
6	5,060	5,062

Les résultats exprimés dans les tableaux XV, XVI, XVII nous permettent de calculer les valeurs en \AA des paramètres de la maille élémentaire. On trouve :

$$\begin{aligned}a &= 8,19, \\b &= 7,54, \\c &= 13,96.\end{aligned}$$

c) *Détermination de l'angle β .* — Nous disposons de très gros cristaux dont les faces ne se sont pas avérées optiquement planes, l'angle β a été mesuré au rapporteur d'angle avec vernier. La moyenne des mesures donne :

$$\beta = 91^\circ 17'.$$

3^e DÉTERMINATION DU NOMBRE DE MOLÉCULES CONTENUES DANS LA MAILLE ÉLÉMENTAIRE. — La densité est déterminée à 20° C à l'aide du bromobenzène. On trouve : $d_{20^\circ} \text{C} = 2,65$. Les dimensions de la maille unité étant connues, le nombre N de molécules dans la maille s'obtient par la formule (3). On trouve : $N = 3,88$: la maille élémentaire contient 4 molécules.

La formule (3) permet de calculer la densité théorique du bichromate de strontium trihydraté. On trouve $d_t = 2,73$.

4^e ÉVOLUTION THERMIQUE DU BICHROMATE DE STRONTIUM TRIHYDRATÉ. — Cette étude est faite de 20° C à 1 600° C. Comme dans le cas du bichromate de calcium, nous avons enregistré, dans les mêmes conditions opératoires, les courbes *a* et *b* suivantes :

Fig. 24 { (a) : $\Delta T = f(T)$ à l'analyse thermique différentielle.
(b) : $\Delta P = f(T)$ à la thermobalance.

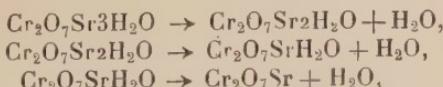
Fig. 24 (c) : $\frac{\delta P}{\delta t} = f(t)$ déduite de la courbe *b*.

Les faits sont analogues à ceux que présente Cr₂O₇Ca et suscitent des interprétations analogues.

a) *Étude des hydrates.* — Le tracé de la courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 24a) révèle l'existence de trois phénomènes endothermiques entre 84° C et 140° C. Ceux-ci sont marqués sur la courbe thermogravimétrique (fig. 24b) par des changements de pente : ils sont plus visibles sur la courbe des vitesses de déshydratation (fig. 24c).

La courbe $\Delta T = f(T)$ révèle l'existence d'une première évolution endothermique (ABC) qui débute à 84° C, atteint son maximum à 96° C : elle n'est pas complètement terminée lorsqu'à 101° C débute un deuxième phénomène (CDE) ayant son maximum d'intensité à 111° C. À 120° C débute un troisième processus endothermique (EFG) qui atteint son maximum à 132° C et se termine à 140° C, température à laquelle on obtient le bichromate de strontium anhydre.

Il y a successivement trois transformations exprimées par les réactions :



avec passage par le di et le monohydrate.

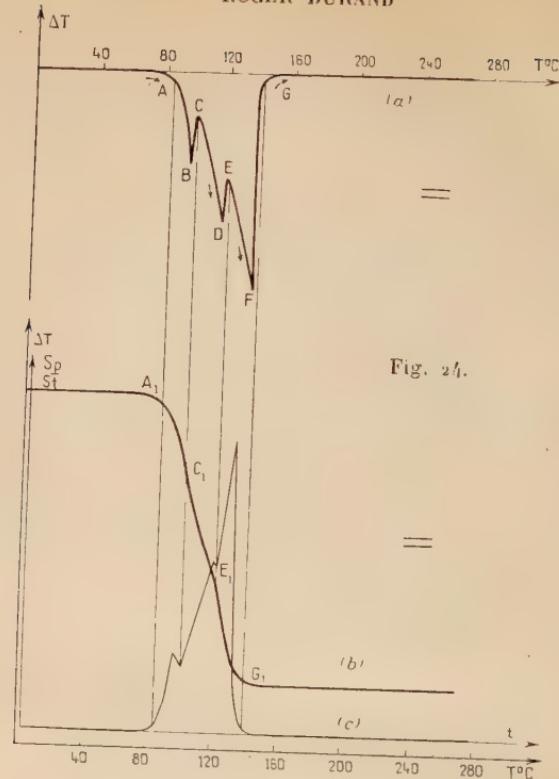


Fig. 24.

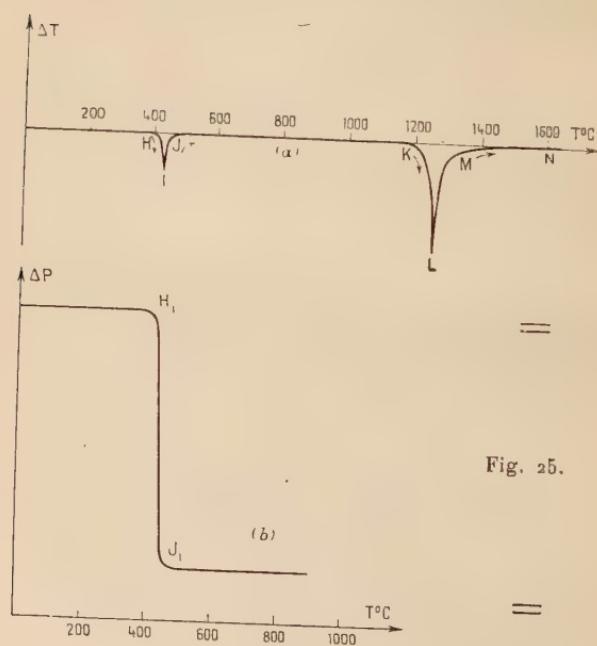
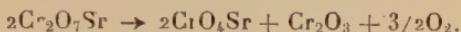


Fig. 25.

b) *Décomposition du bichromate de strontium anhydre.* — La courbe d'analyse thermique différentielle du bichromate de strontium anhydre montre l'existence d'un processus important (HIJ) de 424° C à 448° C (fig. 25).

L'étude thermogravimétrique met en évidence une perte de poids correspondant à la réaction de décomposition :



Cette décomposition est confirmée par l'analyse chimique et par diffraction aux rayons X qui montre la superposition des diagrammes du chromate de strontium et de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Ce diagramme est inchangé jusqu'à 1 225° C, température à laquelle l'analyse thermique différentielle révèle l'existence d'un nouveau phénomène endothermique, KLMN (fig. 25a) qui atteint son maximum d'intensité à 1 250° C puis décroît très rapidement jusqu'à 1 280° C pour diminuer très lentement en fonction de la température. Un processus analogue a été observé et expliqué dans le cas du bichromate de calcium. Nous sommes en présence de la réaction complexe de formation du chromite de strontium à partir des produits de décomposition du bichromate de strontium :



Ce résultat est confirmé par diffraction aux rayons X.

CONCLUSION. — Le bichromate de strontium trihydraté cristallise dans le système monoclinique.

La maille élémentaire de dimensions :

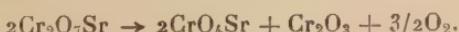
$$\begin{aligned}a &= 8,19 \text{ \AA}, \\b &= 7,54, \\c &= 13,96,\end{aligned}$$

contient 4 molécules.

La densité à 20° C est 2,65.

Son évolution dans l'état solide donne les résultats suivants :

A 84° C, le trihydrate libère 1 molécule d'eau pour former le bihydrate qui, à son tour libère 1 molécule d'eau à 101° C pour donner le monohydrate qui se décompose à 120° C. A 140° C, le bichromate de strontium est anhydre. Ce dernier se décompose à partir de 424° C suivant la réaction :



Les produits de décomposition donnent à partir de 1 225° C le monochromite de strontium suivant la réaction globale :



La formation du chromite est très intense jusqu'à 1 250° C mais elle n'est totale qu'à très haute température.

C. — Étude du bichromate de baryum.

1^o PRÉPARATION. — Parallèlement à l'étude des hydrates des bichromates de calcium et de strontium, nous nous sommes attachés à produire les hydrates du bichromate de baryum.

Nous avons rapidement acquis la conviction que le bichromate de baryum est décomposé par l'eau, à température ambiante, en chromate de baryum et en trioxyde de chrome, fait qui avait déjà été signalé par Bahr (32) et Authenrieth (35).

Nous avons préparé une solution saturée d'anhydride chromique à 80° C, par refroidissement jusqu'à température ambiante la solution est sursaturée. Nous ajoutons, par petites portions, du carbonate de baryum en mélangeant énergiquement. Nous obtenons un précipité constitué d'un mélange de bichromate de baryum anhydre et de chromate de baryum dont la composition est contrôlée par l'analyse thermopondérale et l'analyse chimique. La solution filtrée est placée dans des cristallisoirs et elle est évaporée lentement dans un dessiccateur à acide sulfurique. Elle laisse déposer des cristaux de bichromate de baryum bishydraté.

Afin d'obtenir des quantités notables de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}_2\text{H}_2\text{O}$, nous avons laissé cristalliser la solution pendant une semaine.

Nous avons vu que nous devions travailler en solution sursaturée en acide chromique, aussi nous avons cocristallisation de traces d'anhydride chromique. L'hydrate $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}_2\text{H}_2\text{O}$ étant décomposé par l'eau nous ne pouvons pas le purifier par recristallisation comme dans le cas des bichromates de calcium et de strontium. Le trioxyde de chrome étant déliquescents la plus grande partie est éliminée en « séchant » les cristaux entre deux feuilles de « papier Joseph ». Nous verrons comment nous avons tenu compte de la présence de traces de CrO_3 lors de l'étude de l'évolution thermique de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}_2\text{H}_2\text{O}$.

2^o EXAMEN DE STRUCTURE AUX RAYONS X DU BICHROMATE DE BARYUM BIHYDRATÉ. ÉTUDE D'UN MONOCRISTAL PAR LA MÉTHODE DE BRAGG EN RAYONNEMENT MONOCHROMATIQUE. — a) *Système cristallin.* — Nous disposons de monocristaux de l'ordre du millimètre. Au microscope ils semblent présenter plusieurs axes de symétrie. Cette hypothèse va être confirmée par la diffraction aux rayons X.

Dans les deux cas précédents, nous avons constaté que l'axe de grande croissance des cristaux est un axe de symétrie (OIO du système monoclinique). L'axe suivant lequel s'allongent les cristaux de bichromate de baryum bishydraté est parfaitement repérable et c'est dans

cette position que le diagramme de Bragg est enregistré. On répète l'enregistrement dans les deux directions perpendiculaires ox , oz (voir croquis du cristal de bichromate de calcium pentahydraté).

Les trois diagrammes de « cristal tournant » donnent des taches parfaitement alignées.

Donc le composé $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-BaH}_2\text{O}$ cristallise dans le système orthorhom-bique.

b) *Dimensions de la maille élémentaire.* — Le dépouillement des clichés de Bragg nous permet d'obtenir les paramètres de la maille élémentaire.

Dépouillement. — L'enregistrement des diagrammes de cristal tournant est effectué dans les mêmes conditions que précédemment.

α) *Paramètre a.*

TABLEAU XVIII

<i>n</i>	<i>d</i> trouvé en centimètres	<i>d</i> calculé en centimètres
1	0,6125	0,617
2	1,260	1,257
3	1,950	1,944
4	2,7125	2,717
5	3,6375	3,634
6	4,810	4,807

β) *Paramètre b.*

TABLEAU XIX

<i>n</i>	<i>d</i> trouvé en centimètres	<i>d</i> calculés en centimètres
1	0,915	0,915
2	1,905	1,905
3	3,075	3,079
4	4,6625	4,661

γ) *Paramètre c.*

TABLEAU XX

<i>n</i>	<i>d</i> trouvé en centimètres	<i>d</i> calculé en centimètres
1	0,6525	0,652
2	1,330	1,329
3	2,065	2,065
4	2,900	2,904
5	3,925	3,925
6	5,2875	5,287

Les résultats exprimés dans les tableaux XVIII, XIX, XX permettent de calculer les paramètres en angströms de la maille :

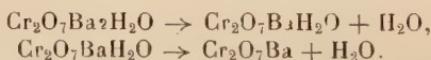
$$\begin{aligned}a &= 14,3_s, \\b &= 9,76_s, \\c &= 13,6_s.\end{aligned}$$

3^o DÉTERMINATION DU NOMBRE DE MOLÉCULES CONTENUES DANS LA MAILLE ÉLÉMENTAIRE A L'AIDE DE LA DENSITÉ. — La densité est déterminée à l'aide du bromobenzène. On trouve à 20° C : $d_{20^\circ} \text{ C} = 2,76$. Les dimensions de la maille unité étant connues, la formule (3) donne le nombre de molécules qu'elle contient $N = 8,16$, donc la maille élémentaire contient 8 molécules. La formule (3) permet de calculer la densité théorique du bichromate de baryum bihydraté : $d_t = 2,70$.

4^o ÉVOLUTION THERMIQUE DU BICHROMATE DE BARYUM BIHYDRATÉ. ÉTUDE DE 20° C A 1600° C. — Nous avons vu qu'il est très difficile d'obtenir du bichromate de baryum exempt d'anhydride chromique. Lors de l'investigation à l'analyse thermique différentielle et à la thermobalance, nous avons superposition des deux évolutions. Afin d'interpréter les phénomènes relatifs au bichromate de baryum il faut connaître ceux présentés par CrO_3 . Nous avons enregistré les courbes thermiques différentes et thermopondérales et éliminé les anomalies dont il était responsable.

a) *Etude des hydrates.* — Le tracé de la courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 26a), révèle l'existence d'un phénomène endothermique, ABC, qui débute à 104° C, atteint son maximum à 114° C ; il n'est pas complètement terminé quand, à 117° C (point C), commence une seconde transformation dont le maximum d'intensité se situe à 123° C (point D) et se termine à 132° C (point F). La courbe thermogravimétrique (fig. 2b) présente dans ce domaine de température deux pertes de poids A_1C_1 et C_1F_1 , C_1 étant un point d'inflexion, qui correspondent chacune au départ d'une molécule d'eau par molécule de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}$.

Nous sommes en présence des deux transformations, dans l'état solide :



Cette déshydratation s'accompagne d'une décomposition partielle du bichromate de baryum :



b) *Décomposition thermique du bichromate de baryum anhydre.* — La courbe $\Delta T = f(T)$ met en évidence un processus endothermique, GHI (fig. 27a), qui débute à 421° C, se termine à 432° C. Dans ce domaine de température l'étude thermogravimétrique (fig. 27b) met

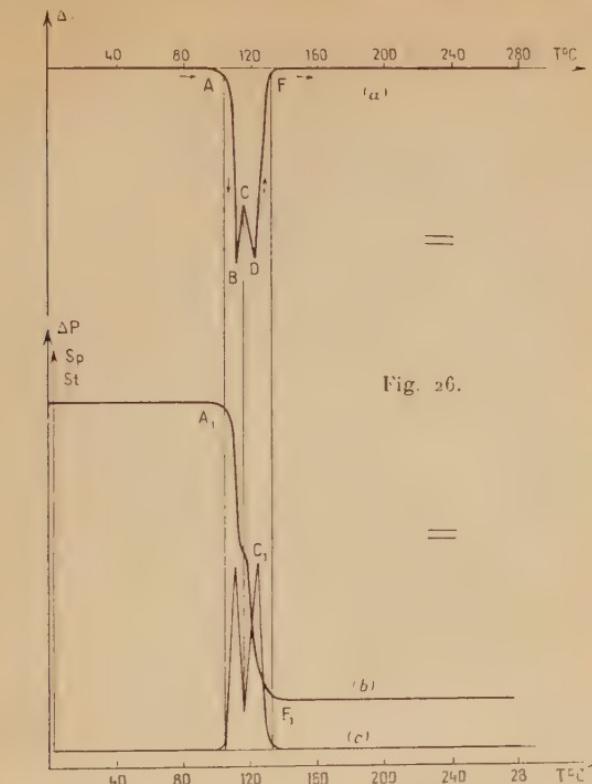


Fig. 26.

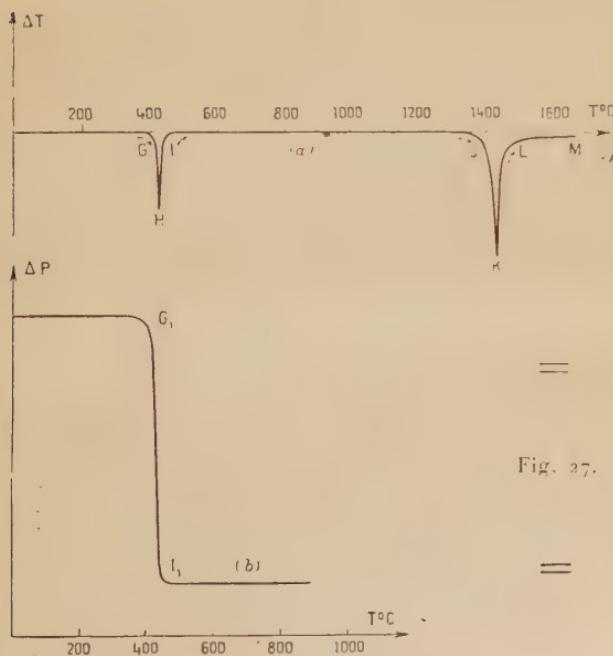
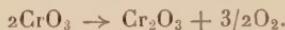


Fig. 27.

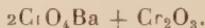
en évidence une perte de poids correspondant à la réaction de décomposition :



Dans le domaine de température 132° C-432° C, l'anhydride chromique provenant de la décomposition partielle du bichromate de baryum évolue en donnant du sesquioxide de chrome :

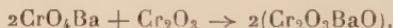


A 432° C, nous avons un mélange de composition :



L'analyse thermique différentielle révèle l'existence d'un dernier processus endothermique, JKLM (fig. 27 a), qui débute à 1395° C, atteint son maximum à 1430° C, décroît rapidement jusqu'à 1465° C mais n'est pas complètement terminé à 1600° C.

Nous sommes en présence de la réaction qui produit le chromite de baryum :



Conclusion. — Le bichromate de baryum bihydraté se décompose en présence d'eau — ou d'air humide — en chromate de baryum insoluble et en acide chromique.

Il cristallise dans le système orthorhombique. La maille élémentaire de dimensions :

$$\begin{aligned} a &= 14,3, \\ b &= 9,76, \\ c &= 13,6, \end{aligned}$$

contient 8 molécules. La densité à 20° C est $d = 2,76$.

Son évolution thermique, dans l'état solide, se fait suivant les étapes : à 104° C le bihydrate libère 1 molécule d'eau pour former le monohydrate qui n'est plus stable à partir de 117° C. A 132° C le bichromate de baryum est anhydre. La déshydratation s'accompagne d'une décomposition partielle :



Par élévation de température, le trioxyde de chrome se transforme en sesquioxide de chrome. A 410° C, le bichromate anhydre se décompose suivant la réaction :



Les produits de décomposition « $2\text{CrO}_4\text{Ba} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ » donnent à partir de 1395° C le monochromite de baryum suivant la réaction :



Cette réaction est très intense jusqu'à 1430° C mais elle n'est pas complète à 1600° C.

*Conclusions du chapitre III.
Comparaison des bichromates alcalino-terreux.*

Nos recherches apportent une contribution à la connaissance des trois bichromates alcalino-terreux. Il est intéressant de comparer leurs propriétés afin de saisir l'influence de la nature de l'ion et d'arriver à une interprétation des faits. Nous considérerons d'abord les propriétés des hydrates obtenus à température ambiante puis leur évolution thermique.

1^o COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS DES HYDRATES OBTENUS PAR CRYSTALLISATION À TEMPÉRATURE AMBIANTE. — a) *Degré d'hydratation.* — Les bichromates alcalino-terreux obtenus par cristallisation, à température ordinaire, correspondent aux formules :



La variation du degré d'hydratation peut être expliquée par les règles semi-empiriques de Fajans (40) :

— La tendance que manifeste un cation à s'entourer de molécules d'eau est d'autant plus grande que sa charge est plus élevée et que son rayon est plus petit. Le facteur « rayon » est souvent prépondérant.

— La tendance à l'hydratation que manifeste un anion est exceptionnelle, encore faut-il qu'il soit volumineux. Ainsi s'expliquerait les hydrates contenant un nombre impair de molécules d'eau. En effet, le cation s'entoure généralement d'un nombre pair de molécules d'eau, par contre l'anion, s'il est hydraté, ne possède qu'une molécule d'eau.

— La dissymétrie des charges de l'anion et du cation est favorable à l'hydratation.

— Certaines molécules d'eau peuvent être retenues par insertion dans le réseau cristallin.

Dans le cas des trois hydrates qui nous intéressent, l'anion et la charge des cations sont identiques, mais les rayons de Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} sont différents. Goldschmidt (4) donne les valeurs suivantes :

$$R_{\text{Ca}^{2+}} = 1,06 \text{ \AA}, \quad R_{\text{Sr}^{2+}} = 1,27 \text{ \AA}, \quad R_{\text{Ba}^{2+}} = 1,43 \text{ \AA}.$$

Nous constatons bien une diminution du degré d'hydratation quand le rayon du cation croît.

b) *Structure. Volume moléculaire.* — A température ambiante les bichromates alcalino-terreux cristallisent dans le système orthorhombique ou monoclinique très proche de l'orthorhombique ($\beta \sim \pi/2$).

Les volumes de la maille élémentaire des bichromates de calcium, strontium et baryum sont respectivement égaux à :

$$505 \text{ \AA}^3, \quad 862 \text{ \AA}^3 \quad \text{et} \quad 1914 \text{ \AA}^3.$$

La maille unité contient respectivement 2, 4 et 8 molécules. Les volumes moléculaires rapportés à une molécule de bichromate sont les suivants :

$$252 \text{ \AA}^3, \quad 215 \text{ \AA}^3, \quad 239 \text{ \AA}^3.$$

Les variations observées sont dues à deux phénomènes qui s'opposent : d'une part, l'augmentation du rayon ionique du cation et, d'autre part, la diminution du nombre de molécules d'eau.

c) *Solution solide.* — Les différences de structure et d'hydratation expliquent que les bichromates alcalino-terreux ne forment pas de solution solide entre eux.

2° EVOLUTION THERMIQUE DES BICHROMATES ALCALINO-TERRREUX. — a) *Hydrates.* — L'évolution thermique des bichromates alcalino-terreux est résumée dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI

Hydrates	Température de décomposition des bichromates (en °C)		
	Calcium	Strontium	Baryum
$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{M}_5\text{H}_2\text{O}$	45		
$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{M}_4\text{H}_2\text{O}$	81 Fusion aqueuse		
$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{M}_3\text{H}_2\text{O}$	130	84	
$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{M}_2\text{H}_2\text{O}$		101	104
$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{MH}_2\text{O}$	147	120	117

Pour un hydrate donné, la température de décomposition diminue si l'on considère les sels de calcium, strontium et baryum. Ce résultat est en parfait accord avec les règles de Fajans.

b) *Sels anhydres.* — Les bichromates anhydres de calcium, strontium et baryum se décomposent à 440°C , 424°C et 410°C pour former du chromate et du sesquioxyle de chrome. La stabilité diminue

lorsque le rayon du cation augmente. A haute température le chromate se décompose et le mélange donne le monochromite correspondant.

CONCLUSION. — La variation des propriétés que présentent les bichromates alcalino-terreux s'interprète facilement par des différences de rayons ioniques.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Notre étude des chromates et bichromates alcalino-terreux permet de poser les conclusions suivantes :

1^o Chromates alcalino-terreux. — *a)* Le chromate de calcium cristallise dans le système quadratique avec les paramètres suivants :

$$a = b = 7,229, \quad c = 6,281, \quad c/a = 0,869.$$

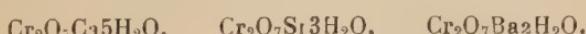
Les chromates de strontium et de baryum cristallisent dans le système monoclinique.

b) Les chromates alcalino-terreux précipités contiennent de l'eau « chimisorbée » sur le cation alcalino-terreux ; ce fait modifie les propriétés physiques, en particulier la solubilité et la vitesse de dissolution dans l'eau.

c) Les points de fusion respectifs des chromates de calcium, strontium et baryum sont situés à 1 000° C., 1 190° C et 1 380° C. Après fusion les chromates se décomposent en donnant les chromites correspondants.

d) Nous avons déterminé les conditions optima de préparation des chromates de calcium, strontium et baryum par voie thermique à partir du minerai de chrome : « la chromite ». Cette étude nous a permis de mettre en évidence que la réactivité des oxydes alcalino-terreux sur la chromite croît lorsqu'on passe de CaO à SrO et à BaO.

2^o Bichromates alcalino-terreux. — *a)* Les cristaux de bichromates alcalino-terreux obtenus, à la température ordinaire, par cristallisation des solutions aqueuses correspondent aux formules :



b) Les caractéristiques cristallographiques sont les suivantes :

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}5\text{H}_2\text{O}$: monoclinique :

$$a = 9,24 \text{ \AA}, \quad b = 5,785, \quad c = 9,46, \quad \beta = 92^{\circ}15'.$$

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Sr}3\text{H}_2\text{O}$: monoclinique :

$$a = 8,19 \text{ \AA}, \quad b = 7,54, \quad c = 13,96 \quad \beta = 91^{\circ}17'.$$

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}2\text{H}_2\text{O}$: orthorhombe

$$a = 14,38 \text{ \AA} \quad b = 9,765 \quad c = 13,63$$

Les densités à 20° C, déterminées à l'aide de bromobenzène, sont respectivement : 2,25, 2,65, 2,76. Les motifs cristallins sont constitués respectivement de 2, 4 et 8 molécules.

c) L'évolution thermique des bichromates alcalino-terreux hydratés se fait de la manière suivante :

α) Le composé $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}5\text{H}_2\text{O}$ donne à 45° C le tétrahydrate stable jusqu'à 81° C. A cette température le tétrahydrate présente le phénomène de fusion aqueuse qui s'accompagne d'une hydrolyse partielle du bichromate : puis apparaît le composé $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca}3\text{H}_2\text{O}$ qui existe jusqu'à 130° C, température à laquelle apparaît le monohydrate. Celui-ci se décompose à son tour à partir de 147° C en donnant le sel anhydre.

β) Le composé $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Sr}3\text{H}_2\text{O}$ forme à 84° C le bihydrate qui, à son tour, se décompose à 101° C pour donner le monohydrate. Ce dernier se décompose à 120° C au profit du sel anhydre.

γ) Le composé $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}2\text{H}_2\text{O}$ forme à 104° C le monohydrate qui n'est plus stable à partir de 117° C. La déshydratation s'accompagne d'une décomposition partielle du bichromate en chromate de baryum et anhydride chromique.

d) L'évolution thermique des bichromates anhydres se fait en deux temps :

α) Une première évolution a lieu entre 400° C et 460° C avec formation de chromate et de sesquioxide de chrome.

β) Une deuxième évolution a lieu respectivement à 1067° C, 1225° C et 1395° C dans le cas des bichromates de calcium, strontium et baryum. Cette décomposition se prolonge au-delà de 1500° C. Il se forme le monochromite alcalino-terreux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KHOUSTCHOUFF et MARTINOFF. — *Ann. chem. Pharm.*, 1887, **14**, 234.
- (2) MORRIS. — *An. chem. Pharm.*, 1882, **243**, 253.
- (3) BOURGEOIS. — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1879, **88**, 382; *Bull. Soc. Franç. Min.*, 1879, **2**, 83.

- (4) VASENINE. — *Journ. « Tsement »*, 1937, **47**, 40.
 (5) VASENINE. — *Journ. « Tsement »*, 1938, **40**, 36.
 (6) VASENINE. — *Zh. Priklad. Khim. SSSR*, 1948, **21**, 429.
 (7) MARVIN et J. UDY. — Brevet U.S.A., n° 2 416 551 du 25 février 1947.
 (8) AVERBHKH, SEREBRENNIKOVA et MASLOVA. — *Zh. Priklad. Khim. SSSR*, 1956, **29**, 498.
 (9) PUDOVKINA et KIREEVA. — *Zh. Priklad. Khim. SSSR*, 1956, **29**, 828.
 (10) CLOUSE. — *Z. Krystallog.*, 1930, **76**, 285.
 (11) CLOUSE. — *Z. Krystallog.*, 1932, **83**, 161.
 (12) MYLIUS et von WROCHEM. — *Ber.*, 1900, **33**, 3686.
 (13) NAIR et WATSON. — *Proc. Asiatic. Soc. Bengal.*, 1922, **18**, 13.
 (14) NAYAR, WATSON et SUDBOROUGH. — *J. Indian Inst. Sci.*, 1924, **7**, 53.
 (15) NARGUND et WATSON. — *J. Indian Inst. Sci.*, 1926, **9**, 149.
 (16) ATHAVALE et JATKAR. — *J. Indian Inst. Sci.*, 1937, **20**, 55.
 (17) HULL. — *Phys. Rev.*, 1921, **17**, 549.
 (18) von FOULLON. — *Jahresber. d. K. K. geol. Reichaust.*, 1890, 421.
 (19) WYROUBOFF. — *Bull. Soc. Franç. Min.*, 1891, **14**, 203; 1909, **32**, 6.
 (20) PASCAL. — *Chimie générale*, 1949, 193.
 (21) H. FORESTIER et J.-P. KIEHL. — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1949, **229**, 47.
 (22) DUPAU. — *Ann. Chim. Phys.*, 1897, **42**, 257.
 (23) MOISSAN. — *Ann. Chim. Phys.*, 1895, **4**, 136; *Bull. Soc. Chim.*, 1902, **27**, 664.
 (24) VAUQUELIN. — *Ann. Chim. Phys.*, 1809, **1**, 70.
 (25) BAHR. — *J. Prakt. Chem.*, 1853, 60.
 (26) MELLOR. — *Compr. Treat. on inorg. and theor. ch.*, 1931, **11**, 122, 267 et 370.
 (27) ABEGG. — *Handb. der Anorg. Chem.*, 1909, **3 A**, 687.
 (28) ABEGG. — *Handb. der Anorg. Chem.*, 1909, **4 A**, 376 et A 1385.
 (29) WINSLOW, H. HARTFORD, A. KEITH, LANE et WILLIAM et A. MEYER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3353.
 (30) D. N. TARASENKOV et Z. J. KONOPKINA. — *Zh. Priklad. Khim. SSSR*, 1954, **27**, 198.
 (31) VASENINE. — *Zh. Priklad. Khim. SSSR*, 1948, **21**, 429.
 (32) BAHR. — *Oefvers. Sv. Vet. Ak. Förh.*, 1852, 156; *J. Prakt. Chem.* 1853, 60.
 (33) WYROUBOFF. — *Bull. Soc. Franç. Min.* 1891, **14**, 77.
 (34) PREIS et RAYMANN. — *Ber.*, 1880, **13**, 340.
 (35) AUTHENRIETH. — *Ber.*, 1902, **34**, 2057; 1904, **37**, 3882.
 (36) ZETTNOW. — *Pogg. Ann.*, 1872, 145.
 (37) J. D. BERNAL. — *Proc. Roy. Soc.*, 1926, A **143**, 115.
 (38) M^{me} FRUCHART et A. MICHEL. — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1958, **246**, 1222.
 (39) R. DURAND et A. MICHEL. — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1958, **246**, 1864.
 (40) FAJANS. — *Z. Kristallog.*, 1925, **61**, 18.
 (41) EVANS. — Édition 1954, Dunod, Paris, 145.

DATE DUE



3 8198 303 253 247

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

